

TEORYA KINETYCZNA GAZÓW

według wykładów
prof. Dr. Smoluchowskiego

CENA: 8 KORON.

WYDALI: Ł. HOŁUBOWICZ i W. BILIŃSKI

STENOGRAFOWAŁ: JABŁOŃSKI F.

LWÓW
1908.

Teorya kinetyczna i termodynamika posługują się w swych badaniach różnemi metodami. Termodynamika bowiem wychodzi ze zjawisk danych w doświadczeniu i szuka dla nich praw ogólnych. Prawa te - to dwie zasady termodynamiki, obejmujące stany równowagi, czyli zjawiska odwracalne; zjawiska nieodwracalne występują poza zakres termodynamiki i dla nich trzeba wyprowadzać osobne, pomocnicze wzory np. w teoryi promieniowania. Przeciwnie zaś teorya kinetyczna gazów wychodzi z założenia teoretycznego, mianowicie przyjmuje jako dany mechanizm materyi i z tego założenia dedukcyjnie wyprowadza prawa, którym materya podlega - wyniki zaś swe porównuje z doświadczeniem. Teorya kinetyczna gazów jest jedną z teoryi mechanistycznych, jak teorya undulacyjna, mechaniczna teorya elektryczności - Maxwella, które starają się zjawiska dane tłumaczyć prawami mechaniki. Ze wszystkich tych jednak teoryi mechanicznych kinetyczna teorya jest najlepiej w szczegółach wypracowana.

Początki obecnej teoryi pochodzą od Clausiusa z 1857. Wyniki Clausiusa znane były już dawniej. Waterston (1845) ogłosił badania prawie identyczne z badaniami Clausiusa. Popełnił on jednak błąd zasadniczy, wskutek czego rozprawa jego nie została przyjęta. W r 1821. Herapath ogłosił podobne rezultaty jak Clausiusa. Również D. Bernoulli w r. 1738 miał opracowaną teoryę kinetyczną gazów np. pr. Boyle'a-Charlesa tłumaczył przyjęciem drobin gazu. Lukrecyus Carus w starożytności już twierdził, że materya składa się z atomów, lecz odkrycie początków teoryi jemu przypisać nie można, bo rozważania jego są raczej treści filozoficznej jak fizycznej. Teorya Clausiusa odnosiła się głównie do tłumaczenia prawa Boyle'a-Charlesa. On wprowadził też pojęcie drogi średniej. Teoryi kinetycznej zarzucano, że prędkość drobin znaczna według teoryi (dla powietrza 500) stoi w sprzeczności ze zjawiskiem dyfuzyi gazów, które to postępuje bardzo powoli. Otóż Clausius tłumaczy

to tem, że drobiny poruszają się zygzakowato, wskutek cze-
go mimo wielkich prędkości na małe przestrzenie się roz-
chodzą. Cząsteczki mogą odbywać dłuższą lub krótszą dro-
gę zależnie od konstelacyi – istnieje jednak pewna naj-
prawdopodobniejsza, przeciętna wartość tej drogi. Wprowa-
dził tu więc coś z prawdopodobieństwa. Od roku 1860
rozwijał teoryę kinetyczną Maxwell. On pierwszy zwró-
cił uwagę, że wskutek nieregularnych zderzeń mu-
szą być prędkości drobin różne a nie jednakowe, jak
przyjął Clausius. Gdy jednak wyrównają się z cza-
sem nierówności temperatury i gęstości w różnych
miejscach gazu, wówczas istnieje pewne prawo roz-
kładu. W związku ze średnią drogą drobin wytłu-
maczył Maxwell zjawiska przewodnictwa ciepłne-
go, dyfuzyi i tarcia wewnętrznego gazu. Wyprowa-
dził on wniosek, że tarcie wewnętrzne gazu nieza-
leży od gęstości i wniosek ten potwierdził doświadcze-
niem. Rezultaty Maxwella co do przewodnictwa

cieplnego gazu potwierdziły doświadczenia Stefana.
Według założenia Clausiusa i pierwotnie Maxwella drobiny są kulkami. Później Maxwell przyjmuje, że drobiny są punktami materyalnymi, oddziaływującymi na siebie siłami przyciągającymi lub odpychającemi według prawa odwrotnej potęgi odległości. Pokazało się, że skomplikowane wzory teoryi upraszczały się tylko pod założeniem, że siły międzycząsteczkowe są proporcyonalne do $\frac{1}{r^5}$. Na podstawie założenia tego wyprowadzone zostało pr. Boyle'a-Charlesa, tarcia wewnętrznego, dyfuzyi, przewodnictwa cieplnego. Teorya ta jednak spotkała się z pewną opozycyą. Teorya zderzenia kul sprężystych jest tylko przybliżoną. Na podstawie teoryi kinetycznej wprowadził Van der Waals poprawkę prawa Boyle'a-Charlesa, które ważne jest dla gazów bardzo rozrzedzonych. Odstępstwa w gazach zgęszczonych tłumaczy Van der Waals tem, że drobiny mają rozmiary nieznikająco małe w stosunku

do drogi, którą zakreślają i że wywierają na siebie siły przyciągające, dające powód do włoskowatości. W dalszym ciągu pracował nad teoryą kinetyczną Boltzmanna. Doszedł on do wniosku, że wartość stosunku $\frac{c_p}{c_v}=k$ zależy od tego, z ilu atomów składają się drobiny dotyczącego gazu. Drobiny jednoatomowe kuliste ○ mają $k=1\frac{2}{3}$, dla dwuatomowych, elipsoidalnych () lub złożonych z dwu atomów stykających się 8 $k=1\frac{2}{5}$, gazy złożone z dwu atomów niestykających się o–o, więc o zmiennym odstępie wzajemnym albo złożone z więcej atomów, lub których drobiny nie są elipsoidalnego kształtu mają $k=1\frac{1}{3}$. Te wnioski stwierdzono doświadczalnie np. dla powietrza $k=1{\cdot}4=1\frac{2}{5}$; według badań Kundta i Warburga dla pary rtęci $k=1\frac{2}{3}=1{\cdot}66$. Boltzmann próbował wyprowadzić teoryę tarcia wewnętrznego pod założeniem różnem od Maxwella, ale mimo bardzo skomplikowanych rachunków nie otrzymał dodatnich

rezultatów. W r. 1880 powstała opozycya przeciw kine-
tycznej teoryi z następujących powodów:

1.) Wielką trudność nastręczają teoryi kinetycznej zjawiska nieodwracalne. Wedle teoryi kinetycznej jak w ogóle mechanistycznych wszystkie zjawiska są zjawiskami ruchu. W danej chwili każda drobina danego systemu ma swoje określone położenie w przestrzeni i określoną chwilową prędkość - i te dwie wielkości wystarczają do określenia dalszego przebiegu zjawiska według praw mechaniki.

Wyobraźmy sobie teraz, że prędkości drobin zmienią swój znak, $\frac{ds}{dt}$ przechodzi w $-\frac{ds}{dt}$, co można napisać w formie: $-\frac{ds}{dt} = \frac{ds}{d(-t)}$. Ale $\frac{ds}{d(-t)}$ określałoby nam stan systemu w chwili wcześniejszej, to znaczy, gdy-byśmy mierzali prędkość, to zjawiska odbywałyby się wstecz, ciepło z ciała zimniejszego przepływałoby do cieplejszego samo przez się - to zaś sprzeczne jest z drugą zasadą termodynamiki, według któr[ej]

przy zjawiskach nieodwracalnych wzrasta entropia i ciepło przepływa z ciała cieplejszego do zimniejszego. Wydawałoby się zaś, że oba systemy $\frac{ds}{dt}$, $\frac{ds}{d(-t)}$ są równouprawnione, czyli zjawiska mogą odbywać się w jedną i drugą stronę. –

To jest właśnie wielka trudność teoryi kinetycznej jak i wogóle mechanistycznej do dziś dnia.

L. Boltzmann starał się to wytłumaczyć inną drogą mianowicie na podstawie H teorematu. Według niego zjawiska odwracalne i nieodwracalne są równie możliwe, ale w różny sposób prawdopodobne. Zdaje się, że w ten sposób można uniknąć sprzeczności między termodynamiką a teoryą kinetyczną.

Teoryi Boltzmanna jednak wielu fizyków przedewszystkiem energetyków niezrozumiało a między innymi i Ostwald; ci wszyscy wystąpili przeciwko niej. Dopiero w najnowszych czasach przyszła na pomoc kinetycznej teoryi, teorya

elektronów, która wykazała istnienie atomów elektrycznych

Z podstaw teoryi kinetycznej eliminuje-my tarcie, jako siłę dyssypacyjną, przyjmu-jemy zaś, że siły działające między ato-mami są konserwatywnemi, czyli potencyal-nemi (jeżeli między dwoma punktami dzia-łają siły konserwatywne, to gdy punkt ru-chomy po przejściu po jakiejś drodze zamkniętej wraca napowrót do swego położenia pierwotnego, praca wykona-na podczas tego ruchu = 0) Ponieważ w sferze sił konserwatywnych praca wykonana po krzywej zamkniętej równa się 0, więc energia kinetyczna (która jest miarą pracy) musi pozostać ta sama przy powrocie systemu danego

do pozycyi początkowej.

Kinetyczne określenie temperatury

W termodynamice mówi się, że ciała pozostające w zetknięciu przyjmują z czasem tę samą temperaturę. Aby określić temperaturę, musimy więc szukać wielkości, charakterystycznej dla ciał, która z czasem wyrównuje się. Otóż Maxwell doszedł do wniosku, że energia kinetyczna drobin w systemie mechanicznym wyrównuje się z czasem, jeżeli niema zewnętrznych czynników zaburzających system.

fig 1



Wyobraźmy sobie naczynie (Fig 1), w którem znajduje się bardzo wiele drobin poruszających się. Energia

kinetyczna tych drobin przedstawia nam energię cieplną. Chwilowe prędkości dro-
bin są różne według Maxwella, jednak wskutek ich wzajemnych zderzeń ustanowi
się przeciętny rozkład prędkości. Przeciętna energia kinetyczna ruchu postępowego drobin
będzie więc w pewnym okresie czasu ta sa-
ma. Wskutek tego i energia cieplna drobin bę-
dzie ta sama, a więc temperatura ich będzie jednakowa. (Ciała bowiem o różnych tempe-
raturach udzielają sobie energii cieplnej, skoro zaś energia cieplna ich jest stale taka
sama, to posiadają one jednakową tempe-
raturę) Możemy więc energię kinetyczną drobin danego gazu uważać za miarę tem-
peratury tego gazu. Jeżeli prędkość drobin (średnia) wynosi „c", temperatura θ, to

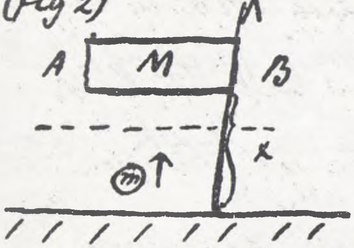
związek energii kinetycznej z temperaturą określa równanie: $\frac{mc^2}{2} = \alpha \Theta$ (α = czynnik proporcjonal.).

Prawo Boyle'a - Charles'a

(Wyprowadzenie tego prawa w ściślejszy sposób podany będzie poniżej).

Wyobraźmy sobie system złożony z płyty (A-B) (fig 2) z materyału ciężkiego, o masie „M" z kulki sprężystej o masie „m" i z podstawy stałej. Kulce nadajemy prędkość pewną w kierunku ku górze. Płyta A-B wskutek swej ciężkości posiada dążność do spadania, uderzona jednak przez kulkę, zostaje napowrót ku górze podrzucona. Możemy przez to tak urządzić, aż uderzenia kulki będą neutralizować dążność płyty AB do spadania. W chwili zderzenia

(fig 2)



się kulki z płytą wchodzą w rachubę siły sprężystości.

Stosując prawo działania i oddziaływania do chwili zderzenia, mamy: $M\frac{d^2X}{dt^2} = m\frac{d^2x}{dt^2}$, gdzie X określa odległość płyty od pozycyi początkowej w kierunku ku górze, zaś x odległość kulki w kierunku na dół. Całkując równanie powyższe według t mamy: $M\frac{dX}{dt}\Big|_1^2 = m\frac{dx}{dt}\Big|_1^2$ granice całkowania 1, 2 oznaczają początek i koniec zderzenia. Ponieważ $\frac{dX}{dt} = C$, $\frac{dx}{dt} = c$ (prędkości) więc $M(C_2 - C_1) = m(c_2 - c_1)$

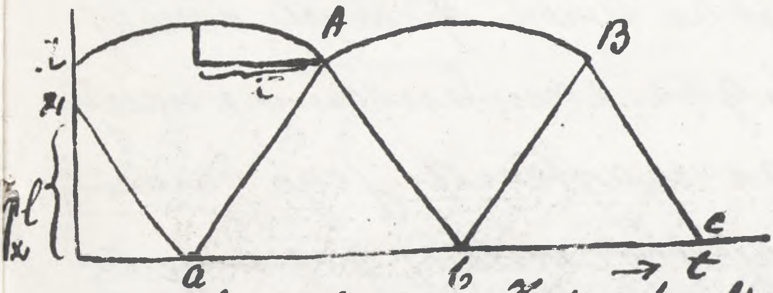
Jeżeli system ten ma pozostać w równowadze, to bezwzględne wartości prędkości kulki i płyty przed zderzeniem i po zderzeniu są jednakowe, różnią się zaś znakiem. Jeżeli $|C_2| = |C_1| = |C|$; $|c_2| = |c_1| = |c|$ to $2MC = 2mc$; $MC = mc$; C jest drogą zakreśloną w 1 sekundzie, wskutek działa-

ma siły ciężkości. Jeżeli τ oznacza czas, upływający od chwili, gdy płyta jest w spoczynku do chwili oderwania się to: $c = g\tau$

$$Mg\tau = mc;\ Mg = P$$ siła działająca na płytę $P = \frac{mc}{\tau}$

Przebieg zjawiska tego przedstawia (fig 3) Krzywa składa się z dwóch części, jednej $x A B C \ldots$, która przedstawia ruch płyty, i z drugiej $x a A b B c \ldots$, która przedstawia ruch kulki

Fig 3:



Ruch kulki i płyty będzie więc pewnego rodzaju ruchem drgającym. Wychylenie płyty określimy w nast. sposób: Wezmę τ

który upływa od chwili spoczynku pły-
ty do chwili zderzenia w A przebywa
kulka raz odległość płyty l od podsta-
wy z prędkością c, więc $l = c\tau$; $\tau = \frac{l}{c}$

$$P = \frac{mc}{\tau} = \frac{mc^2}{l}$$

Elongacya płyty będzie tym większa
im mniejszy okres τ, czyli im większa
prędkość kulki c, im większa masa
kulki m.

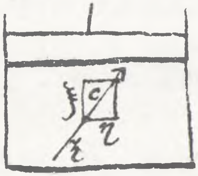
System powyższy przedstawia nam za-
chowanie się gazu. Cząsteczki gazu wyo-
brażamy sobie jako kulki sprężyste o małej
masie. Jeżeli gaz zamknięty w naczy-
niu, wówczas cząsteczki jego bardzo
szybko uderzają (bo c wielkie) o ściany te-
go naczynia sprawiając tem wrażenie
ciągłego ciśnienia. Jeżeli w naczyniu o prze-

kroju $1cm^2$ i długości $l = 1cm$, znajduje się n drobin gazu, wówczas wywierają one normalne ciśnienie:

$$P = p = n m c^2$$

Powyższe wzory wyprowadziliśmy pod założeniem że kulki poruszają się prostopadle do płyty. W przypadku, gdy kulki poruszają się skośnie względem ściany (tłoka) fig 4 z prędkością c, wówczas tylko składowa pionowa ξ tej prędkości wchodzi w rachubę.

fig: 4



$c^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$, więc ciśnienie w tym wypadku będzie:

$$p = n m \xi^2.$$

Drobin tych jest w gazie bardzo dużo i z czasem ułoży się rzecz tak, że we wszystkich kierunkach będzie się poruszać jednakowa ich ilość. Możemy więc przyjąć, że

$\xi = \eta = \zeta$, przeciętne prędkości w owych trzech kierunkach będą jednakowe

$$c^2 = 3\xi^2, \quad \xi^2 = \frac{c^2}{3}$$

$$p = \frac{nmc^2}{3}$$ $n . m = \rho$ to jest gęstość gazu (czyli masa 1cm³ gazu).

Jeżeli temperatura gazu jest dana, wówczas określona jest prędkość drobin c według równania: $\frac{mc^2}{2} = \alpha\Theta$

$$c^2 = \frac{2\alpha\Theta}{m}$$

$$p = \frac{2\rho\alpha\Theta}{3m} = \frac{2}{3}\alpha . \frac{\rho\Theta}{m}$$

Dla danej temperatury jest p proporcyonalne do ρ i odwrotnie.

$$\frac{p}{\rho} = pv = \frac{2}{3}\frac{\alpha}{m}\Theta$$

$$pv = R\Theta$$

Otrzymaliśmy więc prawo Boyle-Charlesa.

Jak widzimy, stała gazowa:

$R = \frac{2}{3} \cdot \frac{\alpha}{m}$, jest odwrotnie proporcyonal-

na do masy drobinowej m, zależy więc od cięża-
ru drobinowego, jak to wynika z prawa Avo-
gadry.

Mając p danego gazu, możemy obliczyć c

$p = \frac{\varrho c^2}{3} \qquad c = \sqrt{\frac{3p}{\varrho}}$

Dla powietrza $\varrho = 0{\cdot}0013$, $p = 10^6$ (ciśnienie normalne jednej atmosfery)

$c = \sqrt{\frac{3.10^6}{0{\cdot}0013}} = 485.10^2 \ cm/sek = 485 \ m/sek$

Dla danej temperatury c zależy odwrotnie od ϱ, które zależy od ciężaru drobinowego.

Więc: $c_1 : c_2 = \sqrt{m_2 g} : \sqrt{m_1 g}$ (g przyspieszenie wskutek siły ciężkości)

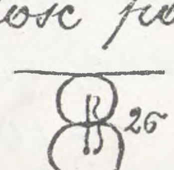
$$c_1 : c_2 = \sqrt{m_2} : \sqrt{m_1}$$

Na podstawie tego równania możemy obliczyć c dla różnych gazów ze znajomości tego ϱ u innych gazów, i tak otrzymamy:

dla H_2 (wodoru) $c = 1844 \ m/sek.$

dla CO_2 (bezwod) c = 392 m/sek

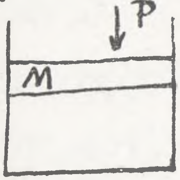
Jak widzimy są to prędkości rzędu prędkości głosu. Ten związek zrozumiemy, jeżeli przyjmiemy, że drobiny gazu biorą udział w przenoszeniu fal głosowych. Robiliśmy dotychczas założenie, że c dla wszystkich drobin jest jednakowe. Maxwell zwrócił uwagę, że tylko z czasem prędkość przeciętna drobin jest tasama. Następnie nieuwzględniliśmy rozmiarów drobin, co należy uczynić wrazie gdy wielkości ich nie są nieskończenie małe w porównaniu z drogą, którą zakreślają. Wtedy bowiem drobiny mogą się do siebie zbliżyć najwyżej na odległość podwójnego promienia fig 5:



Ściślejszy wywód pr. Boyle'-Charles'a

Weźmy pod uwagę naczynie fig:6 napełnione gazem i zamknięte tłokiem o masie M. Na tłok ten działa stała siła P

fig: 6:



z góry na dół, obok tego zaś siły wywierane przez cząsteczki gazu przy uderzeniu ich o ścianę tłoka. Siły te q wchodzą w rachubę w chwili zderzenia się. Siła całkowita działająca na tłok: $M\frac{d^2x}{dt^2}$ składa się z siły P i sił $q_1, q_2, q_3 \ldots\ldots$, które mają kierunki przeciwne niż P. Ruch tłoka określi nam przeto równanie: $M\frac{d^2x}{dt^2} = -P + q_1 + q_2 + q_3 + \ldots\ldots$

Całkujemy według t:

$$M\frac{dx}{dt} = -Pt + \int q_1 dt + \int q_2 dt + \ldots$$

gdzie owe $q_1, q_2 \ldots\ldots$ zależą od czasu.

Niech czas, w którym rozważamy będzie bardzo długi $t = T$ w porównaniu z czasem zderzeń (Ponieważ na sekundę przypada wiele bilionów zderzeń, więc sekunda jest bardzo długim czasem w porównaniu z czasem zderzenia.)

$$\frac{dx}{dt}\Big|_{x_1}^{x_2} = C_{x_2} - C_{x_1}$$ to są prędkości na początku i końcu czasu T.

$$M\left(C_{x_2} - C_{x_1}\right) = -PT + \int q_1 dt \ldots\ldots$$

$$\frac{M\left(C_{x_2} - C_{x_1}\right)}{T} = -P + \sum \frac{1}{T}\int q\,dt$$

Prędkości tłoka C są bardzo małe, bo z czasem tłok pozostanie w spoczynku. Jeżeli ma być równowaga, to lewa strona powyższego równania = 0.

więc $P = \sum \frac{1}{T}\int q\,dt$.

Dla owych q mamy: $m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = q_1$ siła wy-

wierana przez cząsteczkę o masie m_1

$$m_1 \frac{dx_1}{dt}\Big| = \int q_1 dt$$

$$m_1 (c' - c) = \int q_1 dt$$

Granicą całkowania jest początek i koniec chwili zderzenia, bo tylko w chwili zderzenia działa cząsteczka na tłok. W mechanice nazywamy iloczyn z masy i przyspieszenia ilością ruchu, więc wyrażenia: $\int q_1 dt$ przedstawia ilość ruchu udzieloną tłokowi wskutek uderzenia z drobiną m_1. Według równania przeto: $P = \frac{1}{T} \sum m(c'-c)$ przyrost gazu równa się przeciętnej ilości ruchu, udzielonej tłokowi przez drobiny uderzające.

Jeżeli siły wgrę wchodzące są konserwatywne, więc zderzenie sprężyste

wówczas drobiny gazu oddalają się od tłoka z tą samą prędkością, z jaką wpadały: $c' = -c$ Niech $|c'| = |c| = \xi$ to

$$P = \frac{2}{T} \sum m c \xi$$

Załóżmy, że cząsteczki posiadają różne masy $m_1, m_2, m_3, \dots$ i różne prędkości: $\xi_1, \xi_2, \xi_3 \dots$ to dla $T = 1$ sek. mamy:

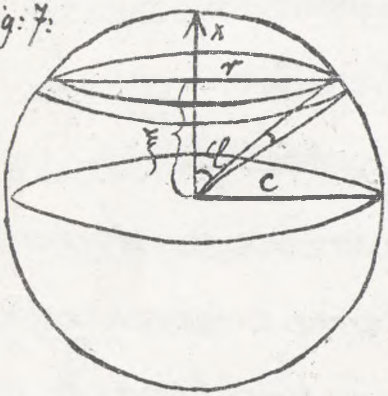
$$P = 2 [\nu_1 m_1 \xi_1 + \nu_2 m_2 \xi_2 + \dots],$$ gdzie ν_s oznacza ilość uderzeń drobin s^{tego} rodzaju w sekundzie $(T = 1)$. Przyjmijmy, że w $1 cm^3$ gazu znajdują się drobiny pierwszego, drugiego i t.d. rodzaju w ilości $n_1, n_2 \dots$ W sekundzie przebywają one drogę $\xi_1 \dots$ czyli grubość warstwy gazu ξ_1. W objętości gazu o $1 cm^2$ przekroju o grubości ξ_1 zawiera się ilość cząsteczek: $n_1 \xi_1 . 1 cm^2$. Połowy tych cząsteczek u„

derza o tłok (połowa porusza się po od-
biciu w kierunku od tłoka), więc $v_1 = \frac{n_1 \xi_1}{2}$
Prężność więc gazu w naczyniu o przekro-
ju 1 cm^2 wynosi:

$$P_{1cm^2} = p = [n_1 m_1 \xi_1^2 + n_2 m_2 \xi_2^2 + \dots] = \Sigma m n \xi^2$$

wiemy, że $c^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$ i wskutek symetryi
właściwości gazu $\xi^2 = \frac{c}{3}$. Do wyniku: $\xi^2 = \frac{c^2}{3}$
możemy dojść w inny sposób: Wykreśl-
my około punktu O (fig: 7) kulę o pro-
mieniu = c i niech kierunek promieni
wodzących przedstawia nam prędkości

fig: 7:



drobin. Przeciętny kwad-
rat (ξ^2) prędkości w kie-
runku osi x obliczymy,
dzieląc całą ilość iloczyn
z powierzchni kuli i pręd-
kości ξ^2 przez powierzchnię

kuli. Powierzchnię kuli otrzymamy sumu-
jąc powierzchnię $(d\omega)$ pasków w odległościach
ξ od środka znajdujących się.

$$d\omega = 2r\pi . c . d\varphi \quad ; \quad r = c \sin\varphi$$

$$d\omega = 2c^2\pi \sin\varphi \, d\varphi$$

więc $\xi^2 = \frac{\Sigma d\omega \xi^2}{4c^2\pi} = \frac{\int d\omega \xi^2}{4c^2\pi}$

$$\xi^2 = c^2\cos^2\varphi$$

przeto $\xi^2 = \frac{\int_0^\pi 2c^2\pi \sin\varphi . c^2\cos^2\varphi \, d\varphi}{4c^2\pi} =$

$$= \frac{c^2}{2}\int_0^\pi \cos^2\varphi \sin\varphi \, d\varphi = -\frac{c^2}{2} \cdot \frac{\cos^3\varphi}{3}\Big/_0^\pi =$$

$$= -\frac{c^2}{2}\left[-\frac{1}{3} - \frac{1}{3}\right] = \frac{c^2}{3} \; ; \quad \xi^2 = \frac{c^2}{3}$$

Przeto $p = \Sigma m n \xi^2 = \frac{\Sigma m n c^2}{3}$

$$n m = \rho$$

$$p = \frac{m_1 n_1 c_1^2 + m_2 n_2 c_2^2 + \dots}{3} = \frac{\rho_1 c_1^2 + \rho_2 c_2^2 + \dots}{3}$$

Różne gazy mają drobiny o różnych pręd-
kościach i masach, więc wzór powyższy
przedstawia nam prawo Daltona dla

mieszaniny gazów: $p = p_1 + p_2 + \dots = \frac{\varrho_s c_s}{3}$

Bierzemy do pomocy równanie, które ważne jest dla każdego rodzaju drobin

$$\frac{m_1 c_1^2}{2} = \alpha \Theta \quad (\Theta \text{ temper. gazu}), \quad c_1^2 = \frac{2\alpha\Theta}{m_1}$$

więc $p_1 = \frac{2\alpha\varrho_1\Theta}{3m_1}$

$$\frac{p_1}{\varrho_1} = \frac{2\alpha\Theta}{3m_1}$$

$$p_1 v_1 = R_1 \Theta \qquad R_1 = \frac{2\alpha}{3m_1}$$

Uzyskaliśmy tak w sposób ogólniejszy prawo Boyle'-Charlesa.

Rachunek prawdopodobieństwa.

Prawdopodobieństwo dla jakiegoś zdarzenia określa stosunek liczby przypadków sprzyjających do liczby przypadków równie możliwych. Czy dany szereg wypadków jest równie możliwy, to wynika już

z założenia danego zadania. Weźmy n.p. kostkę na której ścianach jest wypisanych sześć różnych liczb 1, 2, 3, 4, 5, 6. Liczba przypadków sprzyjających wyrzuceniu kostką liczby 2 np. wynosi 1. Równie prawdopodobnych przypadków w ogóle jest 6. Więc prawdopodobieństwo, że przy rzucaniu kostką trafimy na liczbę 2 jest $\frac{1}{6}$. Podobnie dla każdej z tych 6 liczb z osobna. Prawdopodobieństwem zaś, że trafimy na liczbę 2 albo 3 będzie:

$$\frac{1}{6} + \frac{1}{6} = \frac{1}{3}$$

I. Więc: Prawdopodobieństwo zdarzenia się jednego z większej ilości wypadków niezależnych od siebie równa się sumie prawdopodobieńst

składowych.
Dane mamy np. n możliwych wypadków. Prawdopodobieństwo dla wypadku a, b, c... jest $\frac{n_a}{n}, \frac{n_b}{n}$ ..... Prawdopodobieństwo zaś, że zdarzy się jakikolwiek z tych wypadków jest: $\frac{n_a + n_b + \dots}{n}$
Weźmy teraz pod uwagę wypadki złożone. Np. Jakie jest prawdopodobieństwo, że przy rzucaniu kostką 2 razy wypadnie ta sama liczba? Dla pierwszego razu prawdopodobieństwo wynosi $\frac{1}{6}$. W drugim razie prawdopodobieństwo będzie $\frac{1}{6}$ tą częścią pierwszego, więc $\frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} = \frac{1}{36}$.
Przy dwurazowem bowiem rzucaniu możliwe są wszystkie kombinacye z liczb 1, 2, 3, 4, 5, 6 ; 21, 22, 23, 24, 25, 26; 31, 32, 33, 34, 35, 36; 41, 42, 43, 44, 45, 46.....

tych kombinacyi wszystkich jest 36. Przypadków możliwych jest więc 36 a sprzyjający jest 1. Prawdopodobieństwo więc, że za pierwszym i drugim razem wyrzucimy liczbę 2, wynosi $\frac{1}{36}$.

II. Prawdopodobieństwo więc zjawiska złożonego równa się iloczynowi prawdopodobieństw każdego z wypadków częściowych (prawdopodobieństw elementarnych).

Przykład 1). Mamy w urnie a kul białych, b czarnych, razem a+b. Prawdopodobieństwo wyciągnięcia kuli białej wynosi $\frac{a}{a+b}$, czarnej $\frac{b}{a+b}$. Prawdopodobieństwo zaś wyciągnięcia kuli białej, albo czarnej jest $\frac{a}{a+b}+\frac{b}{a+b}$. Ponieważ mamy tu tylko dwa rodza-

je kul, więc prawdopodobieństwo wyciągnięcia białej lub czarnej powinno być pewnością tz. $\frac{a}{a+b}+\frac{b}{a+b}$ powinno być $=1$ (co rzeczywiście zachodzi).

Przykład II). Mamy dwie urny. W jednej znajduje się a kul białych, b czarnych, w drugiej a' białych, b' czarnych. Prawdopodobieństwo wyciągnięcia z pierwszej urny kuli białej wynosi $\frac{a}{a+b}$, z drugiej zaś osobno $\frac{a'}{a'+b'}$. Prawdopodobieństwo zaś wyciągnięcia z obu urn równocześnie kuli białej wynosi $\frac{a}{a+b}\cdot\frac{a'}{a'+b'}$. ~

Należy więc rozróżnić przypadki równie prawdopodobne, zależne i niezależne i inne specyalne warunki. Pytamy np. jakie jest

prawdopodobieństwo wyciągnięcia dwa razy kolejno z jednej urny kuli białej? Musimy tu rozróżnić, czy po wyjęciu pierwszy raz kuli białej napowrót włożymy ją do urny, czy też odłożymy na bok. W pierwszym razie znajduje się w urnie ciągle kul a+b. Więc prawdopodobieństwo wyciągnięcia dwa razy kuli białej jest $\frac{a}{a+b} \cdot \frac{a}{a+b}$; dwa razy czarnej jest: $\frac{b}{a+b} \cdot \frac{b}{a+b}$, zaś pierwszym razem białej, drugim czarnej jest $\frac{a}{a+b} \cdot \frac{b}{a+b}$, drugim zaś białej a pierwszym czarnej: $\frac{b}{a+b} \cdot \frac{a}{a+b}$. I suma tych prawdopodobieństw musi być = 1 (pewność) i rzeczywiście:

$$\frac{a.a}{(a+b)^2} + \frac{ab}{(a+b)^2} + \frac{ba}{(a+b)^2} + \frac{b^2}{(a+b)^2} = 1$$

Teraz umówmy się, że jeżeli wyciągnię-

ny pierwszy raz kulę białą, to ją od-
kładamy na bok, czarną zaś napowrót
wkładamy do urny. Chodzi o prawdo-
podobieństwo wyciągnięcia kuli białej
za drugim razem. Jeżeli pierwszy
raz wyciągnęliśmy kulę białą, to praw-
dopodobieństwo wynosiło $\frac{a}{a+b}$, za dru-
gim razem zaś będzie prawdopodo-
bieństwo wyciągnięcia kuli białej:
$\frac{a}{a+b} \cdot \frac{a-1}{a+b-1}$, bo znajduje się o 1 mniej
kul. Jeżeli zaś wyciągnęliśmy pierwszą
razą kulę czarną, to prawdopodobieństwo
było $\frac{b}{a+b}$, drugą razą zaś dla białej
wynosi ono $\frac{b}{a+b} \cdot \frac{a}{a+b}$. Suma obu
prawdopodobieństw, że jeden lub dru-
gi przypadek zdarzy się:

$$\frac{a}{a+b} \cdot \frac{a-1}{a+b-1} + \frac{b}{a+b} \cdot \frac{a}{a+b}.$$

Prawdopodobieństwo wygrania na loteryi: dla jednej liczby wynosi $\frac{1}{90}$ (bo 90 liczb jest wszystkich razem), dla amba $\frac{1}{90} \cdot \frac{1}{90} = \frac{1}{8100}$. —

Teorya błędów przypadkowych

Teorya błędów przypadkowych zajmuje się błędami nieprzewidzianymi, których przy obserwacyi nikt uniknąć niepotrafi, dąży zaś ta teorya do tego, aby z pewnej ilości spostrzeżeń obliczyć jak najdokładniejszą wartość danej wielkości. Niech x oznacza wartość rzeczywistą spostrzeganej wielkości. Przez „n" obserwacyi niezależnych od siebie dostajemy na x wartości: $a_1 \; a_2 \; a_3 \ldots\ldots a_n$

$a_1 - x = \Delta_1$, $a_2 - x = \Delta_2$ ..... $a_n - x = \Delta_n$

gdzie Δ_s są błędami popełnionymi przy określaniu wielkości x.

Oznaczmy funkcyę, określającą prawdopodobieństwo popełnienia błędu Δ przez $\varphi(\Delta)$

Do określenia tej funkcyi „φ" posłużą nam następujące jej własności.-

I. Błędy jednakowej wielkości bezwzględnej a więc dodatnie i odjemne są równie prawdopodobne, bo równie dobrze możemy przecenić jak niedocenić daną wielkość spostrzeganą. Więc funkcya φ ma tę samą wartość dla błędu dodatniego jak i odjemnego:

$\varphi(+\Delta) = \varphi(-\Delta)$ jest więc funkcyą parzystą.-

II. Przy obserwacyi staramy się popełnić jak najmniejszy błąd, stąd wynika, że prawdopodobieństwo popełnienia błędu mniejszego jest większe, niż prawdopodobieństwo błędu większego:

jeżeli $\Delta_2 > \Delta_1$, to $\varphi(\Delta_2) < \varphi(\Delta_1)$ czyli

<u>Wartość funkcyi $\varphi(\Delta)$ ze wzrostem wartości argumentu maleje</u>.

Stosując prawo dla prawdopodobieństwa złożonego mamy na prawdopodobieństwo popełnienia błędów $\Delta_1, \Delta_2 \ldots\ldots \Delta_n$ przy szeregu (n) obserwacyi wartość:

$$W = \varphi(\Delta_1) \cdot \varphi(\Delta_2) \ldots\ldots \varphi(\Delta_n)$$

Najprawdopodobniejsza wartość wielkości spostrzeganej otrzymamy, jeżeli W będzie maximalne, co wynika z drugiej własności funkcyi φ, która ma

największa wartość wtedy, gdy odchylenie (Δ) wartości otrzymanej przez nas od rzeczywistej jest najmniejsze.

Musi więc być:

$\frac{\partial W}{\partial x} = 0$ (warunek dla istnienia maximum lub minimum funkcyi W)

Utwórzmy logarytmiczną pochodną:

$$\lg W = \lg \varphi(\Delta_1) + \lg \varphi(\Delta_2) + \dots + \lg \varphi(\Delta_n)$$

$$\frac{1}{W} \cdot \frac{\partial W}{\partial x} = \frac{1}{\varphi(\Delta_1)} \cdot \frac{\partial \varphi(\Delta_1)}{\partial x} + \frac{1}{\varphi(\Delta_2)} \cdot \frac{\partial \varphi(\Delta_2)}{\partial x} + \dots + \frac{1}{\varphi(\Delta_n)} \cdot \frac{\partial \varphi(\Delta_n)}{\partial x} = 0$$

a że: $\frac{\partial \varphi(\Delta_s)}{\partial x} = \frac{d\varphi(\Delta_s)}{d\Delta_s} \cdot \frac{\partial \Delta_s}{\partial x} = -\frac{d\varphi(\Delta_s)}{d\Delta_s}$, bo

$$\frac{\partial \Delta_s}{\partial x} = \frac{\partial(a_s - x)}{\partial x} = -1$$

przeto:

$$\frac{1}{\varphi(\Delta_1)} \cdot \frac{d\varphi(\Delta_1)}{d\Delta_1} + \frac{1}{\varphi(\Delta_2)} \cdot \frac{d\varphi(\Delta_2)}{d\Delta_2} + \dots + \frac{1}{\varphi(\Delta_n)} \cdot \frac{d\varphi(\Delta_n)}{d\Delta_n} = 0$$

oznaczając: $\frac{1}{\varphi(\Delta_s)} \cdot \frac{d\varphi(\Delta_s)}{d\Delta_s} = f(\Delta_s)$ mamy warunek:

$$(*) \quad f(\Delta_1) + f(\Delta_2) + \dots f(\Delta_n) = 0$$

Przyjmijmy, że robimy bardzo wiele ob. serwacyi „n". Najprawdopodobniejsza wartość rzeczywista x jest średnią a. rytmetyczną wszystkich obserwacyi, bo błędy dodatnie i ujemne równej wielkości są równie prawdopodobne. Ta przybliżona wartość będzie tem praw. dopodobniejsza, im większą ilość obser. wacyi wykonamy.

Mamy $x = \frac{a_1 + a_2 + \cdots + a_n}{n}$

czyli: $nx = a_1 + a_2 + \cdots + a_n$

Dodając zaś równanie (1) i uwzględniając poprzednie

$$a_1 + a_2 + \cdots + a_n - nx = \Delta_1 + \Delta_2 + \cdots + \Delta_n$$

otrzymamy związek:

$$(\beta) \qquad \underline{\Delta_1 + \Delta_2 + \cdots + \Delta_n = 0} \qquad \text{czyli}$$

$$\Delta_n = -\Delta_1 - \Delta_2 - \cdots - \Delta_i - \cdots - \Delta_{n-1}$$

Podstawmy to Δ_n w (α), mamy:

$$f(\Delta_1) + f(\Delta_2) + \dots \dots + f(\Delta_1 - \Delta_2 - \dots - \Delta_{n-1}) = 0$$

Weźmy pochodną według Δ_i, które znajduje się między Δ_1 a Δ_{n-1}

to: $$\frac{d f(\Delta_i)}{d \Delta_i} + \frac{d f(\Delta_n)}{d \Delta_n} \cdot \frac{\partial \Delta_n}{\partial \Delta_i} = 0$$

otrzymujemy tylko dwa wyrazy, bo Δ_i przychodzi w wyrazie zawierającym argument Δ_i i w $f(\Delta_n)$, które wyraziliśmy przez wszystkie poprzednie Δ a więc także przez Δ_i

$$\frac{\partial \Delta_n}{\partial \Delta_i} = \frac{\partial(-\Delta_1 - \Delta_2 - \dots - \Delta_i - \dots - \Delta_{n-1})}{\partial \Delta_i} = -1$$

więc: $$\frac{d f(\Delta_i)}{d \Delta_i} - \frac{d f(\Delta_n)}{d \Delta_n} = 0$$

$$\frac{d f(\Delta_i)}{d \Delta_i} = \frac{d f(\Delta_n)}{d \Delta_n}$$

$$f'(\Delta_i) = f'(\Delta_n)$$

Nadając znakowi „i" wartości: 1, 2, 3 ... n-1

mamy: $f'(\Delta_1) = f'(\Delta_2) = f'(\Delta_3) = \dots f'(\Delta_{n-1}) = f'(\Delta_n)$

Więc pochodne funkcyi $f(\Delta_s)$ brane według Δ_s ($s = 1, 2, 3, 4 \dots n$) są wszystkie sobie równe, t.z. niezależą od Δ.

czyli: $f'(\Delta_1) = \dots = f'(\Delta_n) = Const.$

$$\frac{df(\Delta_s)}{d\Delta_s} = C$$

$$f(\Delta_s) = C\Delta_s + b$$

$f(\Delta_1) = C\Delta_1 + b$, $f(\Delta_2) = C\Delta_2 + b$, ... $f(\Delta_n) = C\Delta_n + b$

Według (α) będzie:

$$c(\underbrace{\Delta_1 + \Delta_2 + \dots + \Delta_n}_{=0}) + nb = 0$$

więc ponieważ $n \neq 0$, musi być $b = 0$; czyli:

$$f = c\Delta$$

$$f = \frac{1}{\varphi} \cdot \frac{d\varphi}{d\Delta} = c\Delta \quad \text{po scałkowaniu}$$

$$\lg \varphi = \frac{c\Delta^2}{2} + a \; ; \quad \varphi(\Delta) = e^{\frac{c\Delta^2}{2}} e^{a} = Ae^{\frac{c\Delta^2}{2}}$$

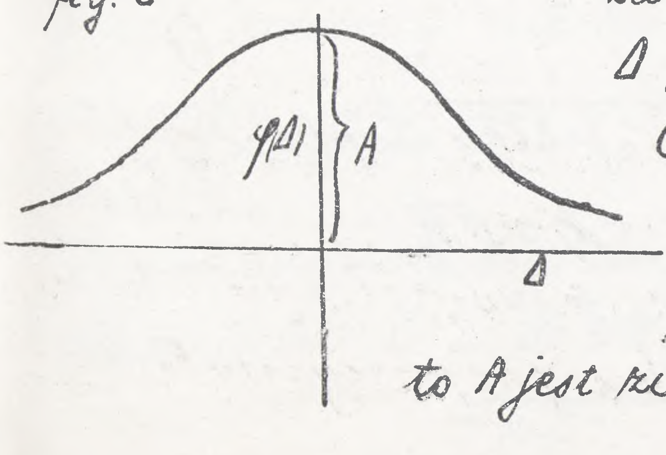
Połóżmy $-\frac{c}{2} = h$, to:

$$\varphi(\Delta) = A e^{-h\Delta^2}$$

Twierdzimy, że h będzie dodatnie, bo gdy. by było ujemne, to prawdopodobieństwo błędu byłoby tem większe im większy błąd a tak nie jest.

Krzywa przedstawiająca funkcyę $\varphi(\Delta)$ musi być symetrycznie rozłożona po obu stronach osi, bo wartość φ jest jednakowa dla $\pm\Delta$. Krzywą tę, zwaną krzywą Laplace'a, przedstawia (fig 8), gdzie

fig: 8



za odcięte przyjęto Δ, zaś za rzędne $\varphi(\Delta)$. Chodzi jeszcze o wyszukanie stałej A. Dla $\Delta = 0$, $\varphi(\Delta) = A$, to A jest związane z wielkością

„h" niewiadomej:

Suma wszystkich przypadków sprzyjających musi się równać sumie możliwych przypadków, innemi słowami: suma prawdopodobieństw popełnienia wszelkich możliwych błędów, więc $-\infty \ldots\ldots +\infty$, musi być pewnością:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta)\, d\Delta = 1$$

$$A\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-h\Delta^2} d\Delta = \frac{A}{\sqrt{h}}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-h\Delta^2} d(\sqrt{h}\,\Delta) = 1$$

$$\Delta\sqrt{h} = x$$

$$\frac{A}{\sqrt{h}}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = 1$$

a że:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi} \quad \text{(całka Laplace'a)}$$

więc $\frac{A}{\sqrt{h}} \cdot \sqrt{\pi} = 1$, $A = \sqrt{\frac{h}{\pi}}$

$$\varphi(\Delta) = \sqrt{\frac{h}{\pi}} \cdot e^{-h\Delta^2}$$

Im większe „h" tem szybciej przy wzrastających Δ maleje $\varphi(\Delta)$, czyli tem szybciej spada krzywa. Rzędne przedstawiają prawdopodobieństwa popełnienia błędów, albo też pomiary przy których dane błędy popełniamy, bo prawdopodobieństwo popełnienia błędów jest proporcyonalne do ilości pomiarów. Im większe przeto h tem więcej pomiary są nagromadzone przy $\Delta = 0$, więc tem dokładniejsze są nasze obserwacye. Dlatego jest h miarą dokładności (Mass der Präzision).

Jeżeli robimy nieskończenie wiele pomiarów, wówczas $\varphi(\Delta)$ będzie funkcyą ciągłą.

Prawdopodobieństwo popełnienia błędu między Δ a $\Delta + d\Delta$ będzie:

$$\varphi(\Delta)\,d\Delta = \sqrt{\frac{h}{\pi}}\, e^{-h\Delta^2} d\Delta \,.$$

Okażemy jeszcze, że jeżeli z danej liczby obserwacyi obierzemy wypadkową wartość tak, aby suma kwadratów błędów popełnionych była minimalna to ta wartość przeciętna jest średnią arytmetyczną

Weźmy pod uwagę:

$$\mathcal{D} = \Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \dots + \Delta_n^2 =$$

$$= (a_1 - x)^2 + (a_2 - x)^2 + \dots + (a_n - x)^2$$

to $\mathcal{D}$ zależy od x

$$\frac{\partial \mathcal{D}}{\partial x} = -2\left[(a_1 - x) + (a_2 - x) + \dots + (a_n - x)\right] = 0$$

$$(a_1 - x) + (a_2 - x) + \dots + (a_n - x) = 0$$

Warunek ten jest identyczny z równaniem (β), bo $a_s - x = \Delta_s$

więc: $\Delta_1 + \Delta_2 + \dots + \Delta_n = 0$

Jako najprawdopodobniejszą wartość możemy więc przyjąć średnią arytmetyczną

wszystkich obserwacyi, albo też wartość taką, która daje najmniejszą sumę kwadratów błędów.

Rozkład prędkości drobin w gazie.

Na podstawie powyższej teoryi obliczył Maxwell w rozprawie z r. 1860 prawo o rozkładzie prędkości drobin w gazie, będącym w spoczynku i posiadającym równomierny rozkład temperatury (czyli w gazie pozostającym w równowadze termodynamicznej).

Niech ξ, η, ζ, będą prędkości składowe. Jeżeli w danym gazie jest bardzo wiele drobin, to będą one miały wszystkie możliwe prędkości. Prawdopodobieństwo, że dana drobina posiada prędkość między

ξ a $\xi + d\xi$ oznaczmy: $f(\xi)\,d\xi$, analogicznie dla η i ζ; $f(\eta)\,d\eta$ i $f(\zeta)\,d\zeta$.
Maxwell stosuje następnie prawo dla prawdopodobieństwa zjawisk niezależnych od siebie, zakładając, że prędkości składowe ξ, η, ζ niezależą od siebie i że prawdopodobieństwo ruchu w kierunku osi x niezależy od prawdopodobieństwa ruchu w kierunku y i z.
W rozumowaniu tem tkwi błąd. Jeżeli bowiem drobina posiada np. wielką prędkość w kierunku x, to będzie miała małą w kierunku y. Ten zarzut uznał Maxwell za słuszny i w r. 1866 ogłosił drugą rozprawę o zupełnie odmiennym ale i trudniejszym wywodzie.

Przeprowadźmy rozumowanie na

podstawie pierwszego założenia, że ξ, η, ζ są niezależne od siebie.

Stosując prawo (II) dla zjawiska złożonego, otrzymamy prawdopodobieństwo, aby drobina posiadała równocześnie prędkości położone między ξ a $\xi + d\xi$, $\eta \dots \eta + d\eta$, $\zeta \dots \zeta + d\zeta$.

$$f(\xi, \eta, \zeta \dots \xi + d\xi, \eta + d\eta, \zeta + d\zeta) =$$
$$= f(\xi) f(\eta) f(\zeta) d\xi . d\eta . d\zeta$$

Iloczyn $f(\xi) f(\eta) f(\zeta)$ przedstawia prawdopodobieństwo, że drobina ma prędkości składowe ξ, η, ζ a zarazem prawdopodobieństwo, że prędkość wypadkowa będzie $= \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$

więc: $F(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) = f(\xi) f(\eta) f(\zeta)$

Otrzymaliśmy więc równanie, z którego wyprowadzimy prawo rozkładu

prędkości

$$\lg f(\xi) + \lg f(\eta) + \lg f(\zeta) = \lg F(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)$$

różniczkujmy:

$$\frac{f'(\xi)}{f(\xi)} d\xi + \frac{f'(\eta)}{f(\eta)} d\eta + \frac{f'(\zeta)}{f(\zeta)} d\zeta =$$

$$= \frac{F'(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}{F(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)} \cdot (2\xi d\xi + 2\eta d\eta + 2\zeta d\zeta)$$

a że: $\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = c^2$ (prędkość wypadkowa)

więc: $2\xi d\xi + 2\eta d\eta + 2\zeta d\zeta = 0$ zatem prawa strona $= 0$ i zostaje:

$$\frac{f'(\xi)}{f(\xi)} d\xi + \frac{f'(\eta)}{f(\eta)} d\eta + \frac{f'(\zeta)}{f(\zeta)} d\zeta = 0 \qquad (a)$$

$$i \quad \xi d\xi + \eta d\eta + \zeta d\zeta = 0 \qquad (b)$$

Oba równania (a), (b) spełniają się równocześnie, (zaś ξ, η, ζ niezależne od siebie) więc odpowiednie współczynniki muszą być do siebie proporcjonalne:

$$\frac{f'(\xi)}{f(\xi)} = K\xi$$ (współczynniki przy $d\xi$ w obu równaniach są $\frac{f'(\xi)}{f(\xi)}$ i ξ)

$$\frac{f'(\eta)}{f(\eta)} = K\eta$$

$$\frac{f'(\zeta)}{f(\zeta)} = K\zeta$$

$$\lg f(\xi) = \frac{K\xi^2}{2} + b\ ;\ f(\xi) = e^b \cdot e^{\frac{K\xi^2}{2}} = A \cdot e^{\frac{K\xi^2}{2}}$$

połóżmy $\frac{K}{2} = -\frac{1}{\alpha^2}$

$$f(\xi) = A e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}}$$

Prawdopodobieństwo, że drobina posiada prędkość między ξ a $\xi + d\xi$ jest:

$$f(\xi)d\xi) = A e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\xi$$

Stałą A wyznaczamy jak poprzednio z teoryi błędów:

$$A\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\xi = 1$$

$$A\alpha\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}} d\left(\frac{\xi}{\alpha}\right) = 1\ ;\ \frac{\xi}{\alpha} = x$$

$$A\alpha\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = 1\ ,\ A\alpha\sqrt{\pi} = 1$$

$$A = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}$$

$$f(\xi)\,d\xi = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{\xi^2}{\alpha^2}}\, d\xi$$

analogicznie:

$$f(\eta)\,d\eta = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{\eta^2}{\alpha^2}}\, d\eta \qquad (A)$$

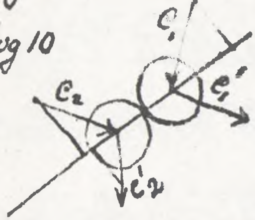
$$f(\zeta)\,d\zeta = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{\zeta^2}{\alpha^2}}\, d\zeta$$

Równania te przedstawiają według Maxwella prawo rozkładu prędkości drobiny. Stała α ma tu znaczenie podobne jak h w rozdziale błędów.

Znaczenie prawa Maxwella zrozumiemy na podstawie analogii z teoryą błędów. Na wytworzenie prędkości pewnej wpływają zderzenia danej drobiny z innemi drobinami. Więc spotkania drobin modyfikują ich prędkości (przyczem pomijamy siły międzydrobinowe jako bardzo małe).

Efekt zderzenia zależy od tego, jak w chwili zderzenia drobiny są zoryentowane, prócz tego oczywiście od wielkości i kierunku

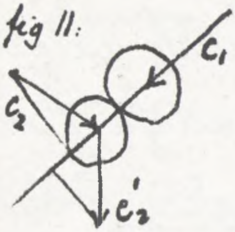
fig 10



prędkości obu stykających się drobin.

Przy zderzeniu wskutek różnych oryentacyi wzajemnych drobin powstają różne

fig 11:



prędkości c_1' c_2' (fig 10 i 11.), przy zderzeniu bowiem zmieniają się tylko składowe w kierunku łącznicy, zaś prostopadłe do łącznicy zostają te same. Oryentacya drobin jest czynnikiem przypadkowym, można więc tu stosować (jak to powyżej zrobiliśmy) prawo błędów przypadkowych. Podobne zjawisko, zależne od zderzeń

przypadkowych obserwujemy na przyrzą-
dzie O.E. Meyera (fig 12). Na deszczułce
ustawionej skośnie znajduje się pewna ilość
gwoździ wbitych. Sypiemy wzdłuż tej

fig: 12



deszczułki śrut, to kulki śrutu
wpadają między gwoździe i
odbijają się od nich zależnie
od kąta, pod jakim na nie wpadają, (więc
od oryentacyi). Po przejściu przez warstwę
gwoździ ułoży się śrut według krzywej
prawdopodobieństwa (fig: 13)

fig 13.

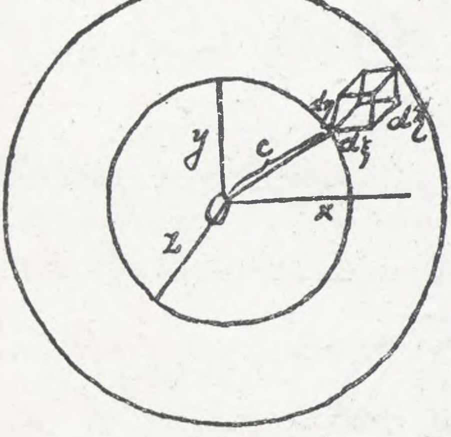


Z połączenia trzech równań Max-
wella otrzymujemy prawdopodobieństwo
dla wszystkich trzech składowych pręd-
kości ξ, η, ζ równocześnie:

$$f(\xi)\cdot f(\eta)\cdot f(\zeta)\cdot d\xi \cdot d\eta\, d\zeta = \frac{1}{\alpha^3\sqrt{\pi^3}} e^{-\frac{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}{\alpha^2}} d\xi \cdot d\eta \cdot d\zeta =$$

$$= \frac{1}{\alpha^3\sqrt{\pi^3}} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} d\xi\, d\eta\, d\zeta \qquad (B)$$

Jest to prawdopodobieństwo, że drobina będzie miała prędkości między ξ a $\xi + d\xi$, $\eta \ldots \eta + d\eta$, $\zeta \ldots\ldots \zeta + d\zeta$, czyli prędkości w kostce elementarnej, wykreślonej z końca odcinka, przedstawiającego bezwzględną wartość wypadkowej prędkości $c = \sqrt{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}$ (fig 14.).



Chcemy teraz znaleźć prawdopodobieństwo, aby bezwzględna wartość prędkości leżała w granicach $c \ldots\ldots c + dc$. Jeżeli z punktu O wykreślimy kulę o promie-

niu = c, następnie zaś przedłużymy promie-
nie jej o dc, otrzymamy warstwę kulistą.
Prawdopodobieństwo, że prędkość wypadkowa
drobiny leżeć będzie między c... c+dc, czyli
będzie określona przez punkty w warstwie
kulistej, otrzymamy, jeżeli zesumujemy
wyrażenia (B) nad całą kulą:

$$f(c)\,dc = \frac{1}{\alpha^3\sqrt{\pi^3}}\, e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} \int d\xi\, d\eta\, d\zeta =$$

$$= \frac{1}{\alpha^3\sqrt{\pi^3}}\, e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}}\, 4c^2\pi\, dc =$$

$$= \underline{\frac{4c^2}{\alpha^3\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}}\, dc} \qquad (C)$$

Krzywa przedstawiająca rozkład prędkości

fig 16

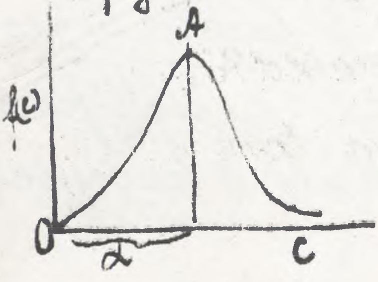
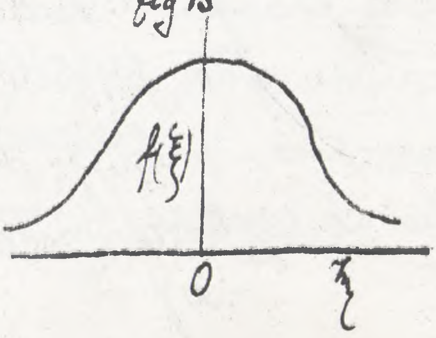


fig 15



bezwzględnej (fig 16) będzie oczywiście różna od krzywej Laplace'a (fig 15) dla każdej składowej z osobna. Tu bowiem bierzemy tylko dodatnie wartości c, więc poczynamy od $c=0$. Krzywa dla prędkości c różni się kształtem od krzywej Laplace'a a to z powodu czynnika c^2. Gdyby tego c^2 w równaniu (C) nie było otrzymalibyśmy część krzywej Laplace'a od 0 do $+\infty$ (fig 15). Z powodu czynnika c^2 wszystkie rzędne $f(c)$ przynależne do $c<1$ zostają pomniejszone (otrzymujemy więc część krzywej od 0 do A fig 16), zaś $f(c)$ należące do $c>1$ zostają powiększone.

Oczywiście $\int_0^\infty f(c)\,dc = 1$, bo mamy pewność, że bezwzględna wartość prędkości znajduje się między $0 \ldots +\infty$.

$$\int_0^\infty f(c)\,dc = \frac{4}{\alpha^3\sqrt{\pi}}\int_0^\infty c^2 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}}\,dc = \frac{4}{\alpha^3\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \alpha^2 x^2 e^{-x^2}\alpha\,dx$$

położmy: $\frac{c}{\alpha} = x \quad c = \alpha x \quad dc = \alpha\,dx$

$$\int_0^\infty x^2 e^{-x^2}dx = \int_0^\infty x.x e^{-x^2}dx = -\frac{xe^{-x^2}}{2}\Big|_0^\infty + \int_0^\infty \frac{e^{-x^2}}{2}dx =$$

$$= 0 + \frac{1}{2}\frac{\sqrt{\pi}}{4}$$

$$\int_0^\infty f(c)\,dc = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty x^2 e^{-x^2}dx = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\cdot\frac{\sqrt{\pi}}{4} = 1$$

Wartość najprawdopodobniejsza prędkości c

Przy prędkościach, przypadających w kierunek osi x, była najprawdopodob. niejsza prędkość $\xi = 0$, inne zaś prędkości od 0.... $\pm\infty$ były symetrycznie roz. łożone względem $\xi = 0$. Przy prędkościach bezwzględnych rzecz ma się inaczej. Najprawdopodobniejsza prędkość c będzie ta, dla której f(c) jest maksymalne,

ta zaś przypada w punkcie A według figury 16. W punkcie 0 i ∞ mamy minimum krzywej f(c), więc prędkości c = 0 i c = ∞ będą najmniej prawdopodobne. W punkcie A fig. 16. mamy:

$$\frac{\partial f}{\partial c} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial f}{\partial (c^2)} = \frac{4\pi}{\alpha^3 \sqrt{\pi^3}} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} - \frac{c^2}{\alpha^2} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} \cdot \frac{4\pi}{\alpha^3\sqrt{\pi^3}} = 0$$

$$e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}}\left(1 - \frac{c^2}{\alpha^2}\right) = 0$$

ponieważ $e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} \neq 0$ więc: $\frac{c^2}{\alpha^2} = 1$

$$\underline{c = \alpha}$$

Więc c = α jest najprawdopodobniejszą wartością prędkości bezwzględnej, ale α nie znamy. Tę wartość α znajdziemy przy pomocy przeciętnej prędkości $\bar{c}$. Graficznie przedstawia nam rozkład prędkości c fig 16. Rzędne przedstawiają prawdopodobieństwa odpowiedni

prędkości, a także ilość drobin, posiadających tę prędkość. Więc $f(c)dc$ przedstawia ilość drobin mających prędkość między $c \ldots c+dc$. Jeżeli zsumujemy ilości drobin, pomnożone przez odpowiednią im prędkość więc $f(c).c.dc$, i sumę tę podzielimy przez całkowitą ilość drobin $\int f(c)dc$, otrzymamy prędkość przeciętną $\bar{c}$. Przeto:

$$\bar{c} = \frac{\int_0^\infty c f(c) dc}{\int_0^\infty f(c) dc} \quad \text{a że} \quad \int_0^\infty f(c) dc = 1$$

Aby obliczyć $\int_0^\infty c f(c) dc = \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} \int_0^\infty c^3 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc$ weźmy:

$$\int_0^\infty x e^{-\beta^2 x^2} dx = \frac{e^{-\beta^2 x^2}}{2\beta^2} \Big|_0^\infty = \frac{1}{2\beta^2}$$

bierzemy po obu stronach pochodne według β:

$$-2\beta \int_0^\infty x^3 e^{-\beta^2 x^2} dx = -\frac{1}{\beta^3}$$

czyli $\int_0^\infty x^3 e^{-\beta^2 x^2} dx = \frac{1}{2\beta^4}$

Według tego wzoru otrzymamy:

$$\frac{4}{\alpha^3\sqrt{\pi}}\int_0^\infty c^3 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc = \frac{4}{\alpha^3\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{\frac{2}{\alpha^4}} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}$$

$\bar{c} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}$ Średnia wartość bezwzględnej prędkości $\bar{c}$ jest więc nieco większa, niż α, t.j. ta prędkość dla której krzywa ma maximum.

Analogicznie otrzymamy:

$$\bar{c}^2 = \frac{\int_0^\infty c^2 f(c) dc}{\int_0^\infty f(c) dc} = \int_0^\infty c^2 f(c) dc =$$

$$= \frac{4}{\alpha^3\sqrt{\pi}}\int_0^\infty c^4 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc$$

weźmy do pomocy: $\int_0^\infty e^{-\beta^2 x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta}$ biorąc drugą pochodną według β mamy:

$$-2\beta\int_0^\infty x^2 e^{-\beta^2 x^2} dx = -\frac{\sqrt{\pi}}{2\beta^2}$$

$$\int_0^\infty x^2 e^{-\beta^2 x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4\beta^3}$$

$$-2\beta \int_0^\infty x^4 e^{-\beta^2 x^2} dx = -\frac{3\sqrt{\pi}}{4\beta^4}$$

$$\underline{\int_0^\infty x^4 e^{-\beta^2 x^2} dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{8\beta^5}}$$

więc $\bar{c}^2 = \frac{4}{\alpha^3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty c^4 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc = \frac{4}{\alpha^3\sqrt{\pi}} \cdot \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \cdot \alpha^5$

$$\underline{\bar{c}^2 = \frac{3}{2}\alpha^2}$$

Według prawa Boyle'-Charles'a:

$$p = \frac{n m \bar{c}^2}{3}$$

$$3p = n . m \bar{c}^2 = \varrho \bar{c}^2$$

$$\bar{c}^2 = \frac{3}{2}\alpha^2 = \frac{3p}{\varrho}$$

$\alpha^2 = \frac{2p}{\varrho}$ a że $\frac{p}{\varrho} = RT$

$$\alpha^2 = 2RT; \; \alpha = \sqrt{2RT}$$

Dla powietrza $\alpha = \sqrt{\frac{2.10^6}{0{\cdot}0013}} = \sqrt{\frac{2.10^9}{1{\cdot}3}}$ = około 400 m/sek.

$\alpha\sqrt{1{\cdot}5} = \sqrt{\bar{c}^2} = 485$ m/sek

Używa się zwykle $\sqrt{\bar{c}^2}$ zamiast $\bar{c}$, bo

$\overline{c^2}$ wypływa wprost z prawa Boyle'-Charles'a, więc łatwo je obliczyć. –
Analogicznie jak powyżej procent drobin posiadających prędkości mniejsze, niż α, przedstawia nam:

$$\int_0^{\infty} f(c)\,dc$$

Jeżeli umiemy obliczyć:

$\int_0^x e^{-x^2}dx$, to dla x małych rozwijamy na szereg:

$$\int_0^x e^{-x^2}dx = \int_0^x dx\left(1-\frac{x^2}{1!}+\frac{x^4}{2!}-\cdots\right) =$$

$$= \frac{x}{1!}-\frac{x^3}{1!\,3}+\frac{x^5}{2!\,4}-\frac{x^7}{3!\,6}\cdots$$

dla dużych zaś x:

$$\int_0^x e^{-x^2}dx = \int_0^{\infty} e^{-x^2}dx - \int_x^{\infty} e^{-x^2}dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}-\int_x^{\infty} e^{-x^2}dx =$$

$$= \frac{\sqrt{\pi}}{2}-\int_x^{\infty}\frac{2xe^{-x^2}dx}{2x} = \frac{\sqrt{\pi}}{2}-\left[-\frac{e^{-x^2}}{2x}+\int\frac{e^{-x^2}}{2x^2}dx\right]_x^{\infty} =$$

$$= \frac{\sqrt{\pi}}{2} + \frac{e^{-x^2}}{2x}\Big|_x^{\infty} - \int_x^{\infty} \frac{e^{-x^2}}{2x^2}dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} - \frac{e^{-x^2}}{2x} - \int_x^{\infty} \frac{e^{-x^2}}{2x^2}dx$$

i t. d. rozwijając otrzymujemy szereg:

$$\int_0^x e^{-x^2}dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} - \frac{e^{-x^2}}{2x}\left[1 - \frac{1}{2x^2} + \frac{1.3}{(2x^2)^2} - \frac{1.3.5}{(2x^2)^3} \dots\right]$$

Clausius obliczył na tej podstawie tablicę dla tlenu.

Dla tlenu $\alpha = 376{\cdot}6$ m/sek $[\varsigma = 0{\cdot}0014291]$

$\sqrt{\bar{c}^2} = 461{\cdot}2$ m/sek.

Według rachunku Clausiusa posiada ilość drobin w procentach prędkości:

od 0 — 100 m/sek	....	1·3 %
100 - 200 "	....	8·2 %
200 - 300 "	....	16·7 %
300 - 400 "	....	21·5 %
400 - 500 "	...	20·3 %
500 — 600 "	...	15·2 %

od 600 – 700 m/sek ...... 9·1 %

700 i dalej .... 7·7 %.

Otrzymaliśmy poprzednio na α wartość: $\alpha^2 = \frac{2p}{\rho} = 2RT$, możemy więc napisać:

$$f(\xi)\,d\xi = \frac{1}{\sqrt{2RT}\cdot\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{\xi^2}{2RT}}\, d\xi =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2RT}\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{m\xi^2}{2mRT}}\, d\xi$$

Atoczym mR jest stały. W termodynamice mieliśmy $\mu R = H$, gdzie H jest wielkością stałą, zaś $\mu \sim m$, bo μ jest ciężar drobinowy, m zaś jest masą drobiny, więc i $mR = \varepsilon \mu R = const = \varepsilon H$.

$$f(\xi)\,d\xi = \frac{1}{\sqrt{2RT}\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{L}{\varepsilon HT}}\, d\xi \qquad (D)$$

tu $L = \frac{m\xi^2}{2}$ (energia kinetyczna).

Widzimy więc, że wchodzi tu w rachubę

tylko energia kinetyczna, zaś indywidualność drobin gazu jest obojętna.
Prawo rozkładu prędkości (D) jest przeto prawem ogólnem, wspólnem dla wszystkich gazów. Jest ono specyalnym przypadkiem ogólniejszego prawa dla systemu mechanicznego jakiegokolwiek, złożonego z różnych części.

Weźmy teraz pod uwagę równanie określające proporcyonalność energii kinetycznej ruchu postępowego do temperatury:

$$\frac{m\bar{c}^2}{2} = KT, \text{ ponieważ } \bar{c}^2 = \frac{3\alpha^2}{2},$$

więc:

$$\frac{3\alpha^2}{2} = \frac{2KT}{m}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{4KT}{3m}}$$

więc najprawdopodobniejsza prędkość jest proporcyonalna do $\sqrt{T}$ a odwrotnie do pierwiastka z masy drobiny.

Energia gazu i ciepło właściwe

Weźmy pod uwagę 1 gr. gazu o objętości właściwej v cm³. Jeżeli na 1 cm³ przypada n drobin, to 1 gr. gazu ma ich $n.v$. Energia przeciętna każdej drobiny wynosi $\frac{m\bar{c}^2}{2} = \frac{3mRT}{2}$, więc energia ruchu postępowego zawarta w 1 gr. gazu jest:

$$\mathcal{E} = nv\frac{m\bar{c}^2}{2} = \frac{3}{2}nmvTR.$$

Podwyższenie energii jednego grama gazu przy podwyższeniu temperatury o 1° będzie ciepłem właściwem:

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} = \frac{3}{2}nmvR = c_v$$ (ciepło właściwe przy stałej objętości).

$c_v = \frac{3}{2} \varrho v R \qquad \varrho v = 1, \text{ bo } \varrho = \frac{1}{v}$

$c_v = \frac{3}{2} R$ To jest ważne pod warunkiem, że cała energia drobin jest reprezentowana przez ruch postępowy. Przy rozszerzaniu się gazu zostaje wykonana praca zewnętrzna, więc ciepło właściwe przy stałej prężności będzie się różnić od c_v dodatkiem, który nam tę pracę przedstawi.

Według Meyera: $c_p - c_v = AR$ (wzór z termodynamiki).

Równoważnik termodynamiczny

$A = \frac{1}{4.2.10^7}$ możemy opuścić, bo wszystkie wielkości mierzymy tu w jednostkach mechanicznych

$c_p = c_v + R = \frac{5}{2} R$

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3} = 1{\cdot}66 = k.$$

W czasie, kiedy wyprowadzono rezultat ten z teorji kinetycznej, wykonali Clement, Desormes, Röntgen, Lummer, Pringsheim i inni doświadczenia w tym kierunku i znaleźli dla powietrza, tlenu (O_2), azotu CO, NO itd. wartości mniejsze (1·40 – 1·41), wartość zaś $k = 1{\cdot}66$ ważna jest tylko dla takich gazów, których drobina składa się z jednego atomu np. para rtęci.

$$K = \frac{c_p}{c_v} = \frac{R + c_v}{c_v} = \frac{R}{c_v} + 1$$

Widocznie więc dla gazów wieloatomowych musi być c_v większe niż $\frac{3}{2}R$, wtedy bowiem $\frac{R}{c_v}$ jest mniejsze aniżeli 0·66, zaś $K < 1{\cdot}66$. –

Wzór $c_v = \frac{3}{2}R$ wyprowadziliśmy pod

założeniu, że energia gazu jest energią ruchu postępowego. Widocznie więc prócz tej energii musi być jeszcze innego rodzaju energia, mianowicie jak przyjął Clausius, następnie zaś Boltzmann (1878), energia ruchu wirowego atomów wewnątrz drobin, lub oscylacyi drobin wieloatomowych około swych środków ciężkości. Obliczono, że całkowita energia 1gr gazu wynosi:

$$\mathcal{E} = (1+\beta)\frac{3vnmRT}{2} \qquad \beta = \text{ułamek}$$

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} = c_v = (1+\beta)\frac{3vnm}{2}R$$

$$c_p = (1+\beta)\frac{3vnmR}{2} + R$$

Otrzymujemy więc na K wartość:

$$K = \frac{R + (1+\beta)\frac{3vnmR}{2}}{(1+\beta)\frac{3vnmR}{2}} = 1 + \frac{2}{3(1+\beta)}$$

$$k = 1 + \frac{2}{3(1+\beta)} = 1 + \frac{2}{3v}$$

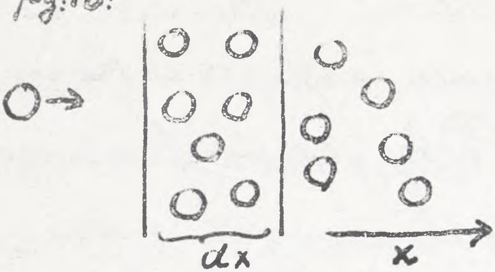
gdzie v jest czynnik, zależny od ilości atomów w drobinie. Dla jednoatomowych gazów $v = 1$, dla więcejatomowych v wzrasta, więc k maleje.

Przeciętna droga swobodna drobin

Według Clausiusa drobiny gazu są nagromadzone w łonie gazu, wskutek czego zderzają się ze sobą tak, że przebywają bardzo małą drogę. Drogę przebytą między dwoma bezpośrednio po sobie następującemi zderzeniami nazywamy drogą swobodną drobiny.

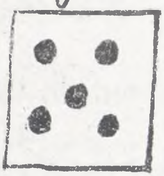
Wyobraźmy sobie za Clausiusem w przestrzeni danej gaz złożony z drobin, które przyjmujemy na razie jako będące w spoczynku (fig 18). Ku tym drobinom

fig: 18:



nieruchomym wyrzucamy inne z przed. Kością c. Długość dróg zakreślonych przez te drobiny zależy od pozycyi ich względem drobin stałych. Po przejściu przez jakąś warstwę gazu pewna część drobin zostanie zatrzymana, inne będą się dalej poruszać w kierunku dx (fig 18) Niech ilość tych ostatnich będzie J.

fig 19:



Wyobraźmy sobie tarczę (fig 19) prostopadłą do kierunku x, a na niej projekcye tych drobin J. Część drobin, rzu-cająca cień na tę uważamy za zatrzy-

muną, że bowiem drobiny dochodząc do tarczy doznają tam zderzenia, więc droga przez nie zakreślona sięga tylko do powierzchni tarczy.

Powierzchnia zajęta przez drobiny wpadające na tarczę będzie sumą owych cieniów. Każdy taki cień jest powierzchnią koła wielkiego, powstaje bowiem przez rzucenie drobiny, którą za Clausiusem przyjmujemy za kulę. Jeżeli promień drobin wynosi $\frac{\sigma}{2}$, to dwie takie drobiny mogą się do siebie przybliżyć najwyżej na odległość σ. Ten sam efekt zderzenia otrzymamy, gdy wyobrazimy sobie drobiny nieruchome jako punkty materyalne, zaś drobiny uderzające jako kule

o promieniach dwa razy większych, więc σ



Wtedy powierzchnia koła wielkiego, więc ślad drobiny na tarczy wynosi: $\pi\sigma^2$

Jeżeli na 1 cm³ gazu przypada n drobin, zaś przekrój tarczy jest = 1 cm², to powierzchnia zajęta przez drobiny wpadające będzie: $n\pi\sigma^2$.

Ubytek drobin w warstwie dx jest proporcyonalny do ilości drobin przechodzących przez tę warstwę, do grubości tej warstwy i powierzchni, zajętej przez te wpadające drobiny:

$$dJ = -J\, n\pi\sigma^2 dx$$

$$J = J_0 e^{n\pi\sigma^2 x}$$, J_0 = ilość drobin w ogóle wyrzucona przez nas.

J oznacza ilość drobin przechodzących przez warstwę dx. Z tych drobin zostanie zatrzymanych w owej warstwie ilość:

$dJ = + n\pi\sigma^2 J_0 e^{-n\pi\sigma^2 x} dx$ i bierzemy + bo chodzi o ilość drobin, więc bezwzględną wielkość, ten procent drobin zakreśli drogę swobodną x.

Jeżeli ilość drobin zakreślających drogę x pomnożymy przez x, zesumujemy dla wszystkich dróg i ten iloczyn podzielimy przez liczbę wszystkich drobin, otrzymamy przeciętną wartość drogi swobodnej:

$$\Lambda = \frac{\int_0^\infty x\, dJ}{\int dJ} = \frac{n\pi\sigma^2 J_0 \int_0^\infty x e^{-n\pi\sigma^2 x} \cdot dx}{J_0}$$

$\int dJ = J_0$ całkowita ilość drobin wyżej,

conych przez nas.

Kładziemy $n\pi\sigma^2 x = y$, $x = \frac{y}{n\pi\sigma^2}$, $dx = \frac{dy}{n\pi\sigma^2}$

$x\,dx = \frac{y\,dy}{(n\pi\sigma^2)^2}$, więc:

$$\frac{n\pi\sigma^2}{(n\pi\sigma^2)^2}\int_0^\infty y e^{-y} dy = \frac{1}{n\pi\sigma^2}\left[\int_0^\infty y e^{-y} dy\right] =$$

$$= \frac{1}{n\pi\sigma}\left[-ye^{-y}\Big|_0^\infty + \int_0^\infty e^{-y} dy\right] = \frac{1}{n\pi\sigma^2}\cdot -e^{-y}\Big|_0^\infty =$$

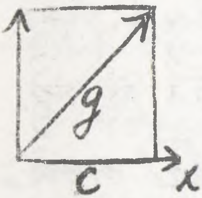
$$= \frac{1}{n\pi\sigma^2}$$

$$\lambda = \frac{1}{n\pi\sigma^2}$$

Powyższe rozwiązanie musimy jednak poprawić, pod tym względem, że drobiny, któreśmy przyjęli za nieruchome są w rzeczywistości ruchome. Gdyby wszystkie drobiny, będące w warstwie dx, poruszały się np. z góry na dół z prędkością c, wówczas możemy je sobie

wyobrazić jako nieruchome, zaś drobinom na nie wpadającym możemy obok ich własnej prędkości przypisać jeszcze prędkość c z dołu ku górze – skutek bowiem zderzenia zależy od względnej prędkości drobin spotykających się. Według tego przyjęcia cząsteczka wpadająca posiadać będzie pewną wypadkową prędkość „g" (fig 20). W tym

fig 20



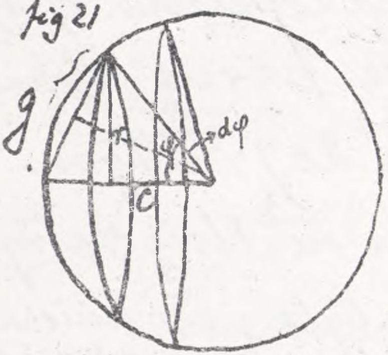
wypadku zmienia się ilość zatrzymanych drobin o tyle, że muszą one przebywać grubszą warstwę, niż wtedy, kiedy poruszały się w kierunku x. Jeżeli nachylenie kierunku prędkości g do osi x wynosi Θ, to grubość warstwy zmienia się w stosunku $\frac{1}{\cos\Theta} = \frac{g}{c}$.

Więc

$$dJ = -Jn\pi\sigma^2 \frac{dx}{\cos\theta} = -\frac{Jn\pi\sigma^2 g}{c}$$

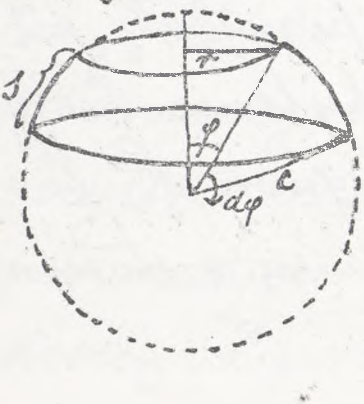
Drobiny jednak poruszają się we wszystkich możliwych kierunkach, należy więc obliczyć przeciętną wartość prędkości względnych. Przyjmujemy, że wszystkie drobiny poruszają się z jednakową prędkością c.

fig 21



Wszystkie te drobiny o prędkości c możemy objąć kulą o promieniu c (fig 21.) Wytnijmy z tej kuli pas (fig 22), oto którego przynależny łuk ma kąt środkowy dφ. Ilość drobin, która przez powierzchnię tego pasa przechodzi, nazywamy przez Jp, zaś ilość

fig: 22



ich w całej kuli przez J_k.

To: $J_p : J_k$ = powierzchnia pasa do powierzchni całej kuli

$$J_p : J_k = 2r\pi . \underbrace{c\,d\varphi}_{s} : 4c^2\pi \quad ; \quad r = c \sin\varphi$$

$$J_p = \frac{J_k . 2c^2\pi \sin\varphi\, d\varphi}{4c^2\pi}$$

Ta ilość drobin (J_p) posiada odpowiednią prędkość względną $g = 2.c.\sin\frac{\varphi}{2}$ (według fig 21) którą otrzymujemy sumując prędkość c w kierunku x i c pod kątem φ do x nachyloną. Jeżeli zesumujemy iloczyny z ilości drobin, które przypadają w powierzchnię takich elementarnych pasów i odpowiednich im prędkości względnych a sumę tę podzielimy przez całą ilość drobin w kuli [$\Sigma J_p : J_k$] otrzymamy przeciętną prędkość względną g.

$$\bar{g} = \frac{\int_0^{\pi} \frac{J_K\, 2c \sin\frac{\varphi}{2} \cdot 2c^2\pi \sin\varphi \, d\varphi}{4c^2\pi}}{J_K} =$$

$$= \int_0^{\pi} c \sin\frac{\varphi}{2} \cdot \sin\varphi \, d\varphi = c\int_0^{\pi} \sin\frac{\varphi}{2}\, 2 \cdot \sin\frac{\varphi}{2}\cos\frac{\varphi}{2}\, d\varphi =$$

$$d\varphi = 2d\left(\frac{\varphi}{2}\right)$$

$$= c\int_0^{\pi} \sin^2\frac{\varphi}{2}\, 2\cos\frac{\varphi}{2}\, 2d\left(\frac{\varphi}{2}\right) =$$

$$= 4c\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^2\psi \cos\psi \, d\psi \qquad \frac{\varphi}{2} = \psi, \; \varphi = 2\psi$$

ψ zmienia się od $0 \ldots\ldots \frac{\pi}{2}$, gdy φ zmienia się od $0 \ldots\ldots \pi$.

$$\bar{g} = 4c \frac{\sin^3\psi}{3}\Big|_0^{\frac{\pi}{2}} = 4c \cdot \frac{1}{3}$$

$\bar{g} = \frac{4}{3}c$ więc $\frac{\bar{g}}{c} = \frac{4}{3}$, wstawmy to

$$d\mathcal{J} = -\frac{\mathcal{J} n\pi\sigma^2 \bar{g}\, dx}{c} = -\mathcal{J} n\pi\sigma^2 \cdot 4c\, \frac{1}{3}dx.$$

Biorąc jak dawniej $\frac{\Sigma x\, d\mathcal{J}}{\Sigma\, d\mathcal{J}}$ otrzymujemy:

$$\underline{\Lambda = \frac{3}{4n\pi\sigma^2}}$$ Wzór, który podał Clausius na podstawie założenia, że drobiny

są kulami sprężystemi i poruszają się wszystkie z jednakową prędkością c. Prędkości drobin mogą być jednak różne. Należy więc jeszcze pod tym względem poprawić powyższe porównanie. Jeżeli uwzględnimy prawo Maxwella dla rozkładu prędkości drobin (mianowicie $f(c)dc = \frac{4}{\alpha^3\sqrt{\pi}} c^2 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc$) otrzymujemy wynik mało co różny od wzoru Clausiusa:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\,.\,n\pi\sigma^2}$$

W związku z długością drogi λ pozostają zjawisko dyfuzyi, lepkość gazu i przewodnictwo cieplne.

Lepkość gazu, przewodnictwo cieplne i dyfuzya.

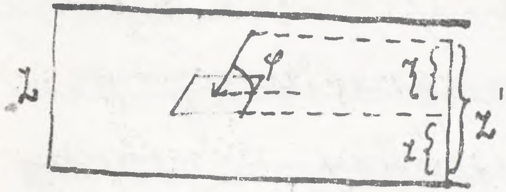
Wyobraźmy sobie dwie płyty jedna

nad drugą umieszczone, utrzymywane na różnych potencyałach. Jeżeli między temi płytami poruszają się z dołu do góry i z góry na dół drobne kulki przewodzące, to będą one przenosiły ładunek elektryczny z jednej płyty na drugą, powodując prąd elektryczny; to oczywiście hypoteza, ale nam chodzi tylko o uzmysłowienie procesu, odbywającego się za pośrednictwem drobin w gazie. Albo wyobraźmy sobie, że górna płyta jest pokryta czarną, dolna zaś białą farbą, a kulki transportują tę farbę z jednej płyty na drugą.

W ogóle przyjmijmy, że mamy do czynienia z właściwością jakąś G, różną na górze i na dole, więc będącą

funkcya wysokości z (fig 23)

fig: 23:



Weźmy pod uwagę przekrój ⊥ do z, o wielkości 1 cm² wewnątrz gazu między obiema płytami. Drobiny przechodzące przez ten przekrój transportują własność G taką, jaka odpowiada wysokości „z'", gdzie nastąpiła wymiana tego G między drobinami przy zderzeniu się ich, względnie skąd dana drobina zaczęła się poruszać.

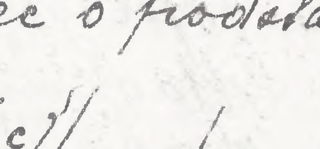
W wysokości tej z' ma własność G wartość $G(z')$; $z' = z + \zeta$ $\zeta = l\cos\varphi$

$$G(z') = G(z+\zeta) = G(z + l\cos\varphi)$$

gdzie l jest droga przebyta przez drobinę, nachylona do poziomu pod kątem φ. Jeżeli $G(z+\zeta) = G(z + l\cos\varphi)$ ze„

sumujemy dla wszystkich drobin przecho-
dzących przez przekrój rozważany, otrzy-
mamy całą ilość transportowanej właści-
wości G przez ów przekrój z góry na
dół. Stosunek ilości drobin padają-
cych pod nachyleniem dφ do całko-
witej ilości drobin w gazie wynosi
analogicznie jak przy obliczaniu dro-
gi λ : $\frac{2\pi \sin\varphi \, d\varphi}{4\pi}$.

Na 1 cm³ przypada drobin n i gdyby
one wszystkie poruszały się pod ką-
tem badanym z prędkością c, to
na sekundę przez przekrój 1 cm²
przechodzi ich tyle, ile przypada
na walec o podstawie 1 cm² a długości c
(fig 24) –



$n V_{\text{walca objętość}} = n c \cos\varphi$

gdzie $\cos\varphi$ jest to przekrój prostopadły walca.

$\frac{2\pi \sin\varphi\, d\varphi}{4\pi}$ przedstawia procent ilości drobin przypadających pod kątem $d\varphi$, mnożąc to przez $c\, n \cos\varphi$ otrzymujemy ilość, która przypada na pas o kącie $d\varphi$ (fig 25.)



Więc ilość transportowana przez przekrój badany będzie:

$$c\, n \cos\varphi \cdot \frac{2\pi \sin\varphi\, d\varphi}{4\pi} \cdot G(z + l\cos\varphi)$$

Według Taylora:

$$G(z + l\cos\varphi) = G(z) + l\cos\frac{\partial G}{\partial z} + \frac{l^2\cos^2\varphi}{2}\frac{\partial^2 G}{\partial z^2} + \ldots$$

Przyjmując liniowe rozmieszczenie właściwości G w danym gazie w obrębie l możemy zatrzymać tylko pierwszą pochodną i otrzymamy ilość G transportowaną

z góry na dół między kątem φ a $d\varphi$:

$$\mathcal{G}(z)\cdot\sum\frac{2\pi\sin\varphi\,d\varphi}{4\pi}\,c\,n\cos\varphi +$$
$$+\frac{\partial\mathcal{G}}{\partial z}\sum\frac{l\cos\varphi\,2\pi\sin\varphi\,c\,n\cos\varphi\,d\varphi}{4\pi}$$

Dla ilości z dołu do góry przenoszoną otrzymujemy analogiczne wyrażenie z tą różnicą, że droga l będzie w tym razie odjemna $(-l)$, zaś pierwsza część wyrażenia pozostaje ta sama, bo zależy tylko od wysokości z, a wcale nie od tego, czy z góry na dół, czy przeciwnie poruszamy się. Transport z dołu do góry wynosi więc:

$$\mathcal{G}(z)\sum\frac{2\pi\sin\varphi\,c\,n\cos\varphi\,d\varphi}{4\pi}-\frac{\partial\mathcal{G}}{\partial z}\sum\frac{2\pi\sin\varphi\,l\cos\varphi\,c\,n\cos\varphi\,d\varphi}{4\pi}.$$

Różnica tych obu wyrażeń przedstawia nadmiar ilości własności $\mathcal{G}$ przeniesionej z góry na dół, nad ilość transpor-

towana z dołu do góry, czyli wprost ilość jej przeniesioną z miejsca, gdzie $\mathcal{G}$ ma wartość większą na miejsce, gdzie ma wartość mniejszą:

$$\mathcal{G}(z) \sum \frac{2\pi \sin\varphi\, d\varphi}{4\pi} c n \cos\varphi + \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial z} \sum \frac{l \cos\varphi\, 2\pi \sin\varphi\, c n \cos\varphi\, d\varphi}{4\pi} -$$

$$- \left[\mathcal{G}(z) \sum \frac{2\pi \sin\varphi\, d\varphi}{4\pi} c n \cos\varphi - \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial z} \sum l \cos\varphi \frac{2\pi \sin\varphi\, d\varphi}{4\pi} c n \cos\varphi\right] =$$

$$= 2 \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial z} \sum l \cos\varphi\, c n \cos\varphi \frac{2\pi \sin\varphi\, d\varphi}{4\pi}$$

te drogi l są dla różnych drobin różne, możemy więc wziąć przeciętną ich wartość:

$$\lambda = \frac{\sum n l}{n} = \frac{n \sum l}{n} = \sum l$$

$$2 \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial z} \lambda n \frac{c}{2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2\varphi \sin\varphi\, d\varphi =$$

$$= 2 \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial z} \lambda n \frac{c}{2} \cdot \left[- \frac{\cos^3\varphi}{3}\right]_0^{\frac{\pi}{2}} = \underline{\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial z} \frac{\lambda n c}{3}}$$

Stosując to do przewodnictwa cieplnego, jeżeli temperatura Θ jest wyższa na górze,

niższa zaś na dole, mamy ilość ciepła prze-
noszoną przez drobiny. Jeden gr. gazu
ma pojemność cieplną c_v (ciepło
właściwe), $m c_v \Theta$ iloczyn z masy drobiny,
pojemności i temperatury przedstawia ilość
ciepła transportowaną przez jedną drobinę.
Całkowita ilość ciepła przetransportowana
z góry na dół przez 1 cm² będzie:

$$Q = \frac{m c_v n \lambda c}{3} \cdot \frac{\partial \Theta}{\partial z}$$

$$m n = \varrho$$

$$Q = \frac{c_v \varrho \lambda c}{3} \frac{\partial \Theta}{\partial z}$$

Według teoryi
przewodnictwa cieplnego ilość ciepła
przewodzonego wynosi:

$$Q = K \frac{\partial \Theta}{\partial z}$$

więc przewodnictwo właściwe:

$$K = \frac{c_v \varrho \lambda c}{3}$$

Na podstawie wzoru powyższego możemy obliczyć przeciętną drogę:

I $\lambda = \frac{3K}{C_v \varrho c}$

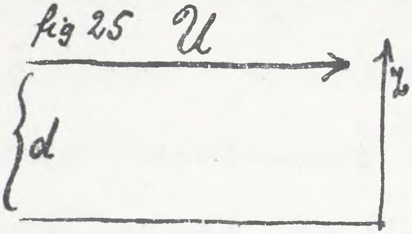
Lepkość gazu.

Wyobraźmy sobie teraz, że dolna płyta jest nieruchoma, górna zaś porusza się z prędkością U, porywając za sobą warstwy coraz niższe gazu. Warstwy te będą miały różne prędkości, zależnie od wysokości z, z czasem jednak ustanowi się liniowy spad prędkości t.z. $\frac{\partial u}{\partial z} = \frac{U}{d}$ (fig 25) czyli:

$u = U\frac{z}{d}$. Warstwy przesuwać się będą względem siebie, przyczem będą szybsze udzielać przyśpieszenia powolniejszym t.z. będą wywierać na nie siły wskutek tarcia. Wielkość tych sił wyraża równa,

nie: $F = \mu \frac{\partial u}{\partial z}$, gdzie μ oznacza współczynnik lepkości, czyli tarcia wewnętrznego gazu.

fig 25



Według teoryi kinetycznej drobiny gazu posiadają wszelkie możliwe prędkości ξ, przeciętna zaś prędkość, gdy gaz jest w spoczynku $= 0$. Gdy gaz porusza się w kierunku x z pewną prędkością $\mathring{u}$, to drobiny będą wprawdzie miały również najrozmaitsze prędkości, jednak większa ich ilość będzie się poruszać w kierunku x t.z. w kierunku ruchu środka masy całego gazu, niż w przeciwnym kierunku. Prędkość środka masy gazu będzie określona:

$$\mathring{u} = \frac{\sum m \xi}{\sum m}$$

, gdzie m jest masą jednej drobiny, ξ zaś jej prędkością.—

W różnych warstwach będzie to zmienne i ilość ruchu „$m\mathring{u}$" niech oznacza nam wielkość G. Według poprzednich wyników ilość ruchu transportowana przez przekrój $1 cm^2$ w jednej sekundzie będzie:

$\frac{nm\lambda c}{3} \cdot \frac{\partial u}{\partial z}$. Ilość ruchu przypadająca na sekundę, czyli:

$\frac{d(mu)}{dt} = m\frac{du}{dt} = F$, jest siła (bo jest to iloczyn z masy m i przyspieszenia $\frac{du}{dt} = \frac{d^2 s}{dt}$, gdzie s = droga) Siła ta pochodzi z tarcia wzajemnego różnych warstw i wynosi $\mu\frac{\partial \mathring{u}}{\partial z}$.

Więc:
$$\mu\frac{\partial \mathring{u}}{\partial z} = \frac{nm\lambda c}{3}\frac{\partial \mathring{u}}{\partial z}$$

$$\mu = \frac{nm\lambda c}{3} = \frac{\varrho\lambda c}{3}$$

Otrzymujemy stąd drugi sposób obliczania przeciętnej drogi swobodnej drobin:

II. $\lambda = \frac{3\mu}{nmc}$

Maxwell i inni obliczyli μ, które przeciętnie dla powietrza przy temperaturzy 0° wynosi $\mu = 0{\cdot}000171$.

$nm = \varrho$ dla powietrza $= 0{\cdot}0013$, $\bar{c} = 480\ m/sek = 48.10^3\ cm/sek$

więc:

$$\lambda_{powietrza} = \frac{3.0{\cdot}000171}{0{\cdot}0013.480.10^2} = 0{\cdot}8.10^{-5}\,cm$$

$$\lambda = 0{\cdot}8.10^{-5}\,cm$$

Ze wzoru $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}.n\pi\sigma^2}$, ponieważ σ przy danej temperaturze możemy uważać za stałe, widzimy, że $\lambda \sim \frac{1}{n}$ t.z. droga swobodna jest odwrotnie proporcyonalna do ilości drobin w 1 cm³, a więc do gęstości gazu. Gdy pozrzedzamy gaz, wielkość λ wzrasta. Dla powietrza przy ciśnieniu $\frac{1}{10}$ mm rtęci $\lambda = 1$ mm —

Możemy teraz obliczyć ν liczbę spotkań, jakich doznaje jedna drobina w sekundzie. Jeżeli na drodze $\bar{c}$ przebytej w 1. sekundzie, droga swobodna wynosi λ, drobina doznaje tyle spotkań, ile tych λ znajduje się na długości $\bar{c}$ $\quad \nu = \frac{\bar{c}}{\lambda}$

$$\nu = \frac{\bar{c}}{\lambda} = \frac{480 . 10^2 cm}{0{\cdot}8 . 10^{-5} cm} = \frac{4{\cdot}8 . 10^4}{0{\cdot}8 . 10^{-5}} = 0{\cdot}6 . 10^{10}$$

$$\underline{\nu = 0{\cdot}6 . 10^{10}}$$

Powróćmy do lepkości gazu. Mamy wzór: $\mu = \frac{\varrho \lambda c}{3}$. Widzieliśmy poprzednio, że λ rośnie z rozrzedzeniem gazu, więc $\lambda \sim \frac{1}{\varrho}$, wynika stąd, że współczynnik lepkości μ niepowinien zależyć od gęstości gazu, bo $\lambda\varrho$ = const.

Wiemy, że $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\, n \pi \sigma^2}$

$$\mu = \frac{n . m . c}{3} . \lambda = \frac{n m c}{3} . \frac{1}{\sqrt{2}\, n \pi \sigma^2} = \frac{m c}{3\sqrt{2} . \pi \sigma^2}$$

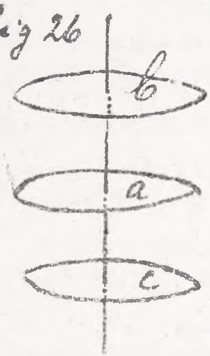
więc μ niezależne od n, które jest w związku z gęstością. Przy danej temperaturze m, σ, c są stałe.

Ten wniosek teoretyczny o niezależności μ od gęstości gazu potwierdziły doświadczenia Kundta i Warburga, Grahama, Meyera.

Posługiwano się przytem metodą Maxwella (Kundt i Warburg) lub metodą Poiseuilla.

<u>Metoda Maxwella</u>

fig 26



Na włóknie kokonowem (fig 26) zawieszamy krążek a i wprowadzamy go w wahanie torsyjne (obrotowe). Krążek ten znajduje się między dwoma innymi (b, c) stale przymocowanymi.

Przy wahaniach występuje zjawisko tarcia wewnętrznego, które uśmierza

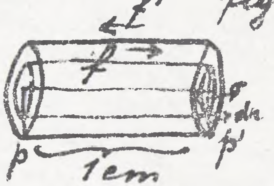
wahania krążka środkowego. Z szybkości, z jaką wahania te zostają uśmierzane, można obliczyć μ.

<u>Druga metoda</u> polegająca na podstawie przepływu gazu przez rurki włoskowate (rurki Poiseuila) (fig 27)

fig 24



fig 28



Zakładamy, że prędkość gazu w rurce spada liniowo. Siła wewnętrznego tarcia jak wiemy $F = \mu \frac{\partial u}{\partial z}$. Podstawowe założenie przytem robimy, że prąd przepływa lamelarnie t.z. warstwy gazu wszystkie przesuwają się równolegle do osi rury x. Wytnijmy wewnątrz gazu walec o długości 1cm (fig 28)

o promieniu r. Przez środek tego wałka płynie gaz najszybciej. Po obu stronach ściany walca działają dwie siły, jedna z wewnętrznej strony siła f w kierunku ruchu gazu, druga z zewnętrznej strony siła f' w kierunku przeciwnym, bo powstaje ona wskutek oporu dalszych warstw gazu. Siła f na $1 cm^2$ powierzchni ma wartość: $-\mu \frac{\partial u}{\partial r} \cdot 2r\pi \cdot 1cm$ (długość walca).

Prócz tego na obie podstawy walca działają ciśnienia p i p'. Jeżeli gaz przepływa statecznie t. z. przyspieszenie jego $= 0$, to wszystkie siły muszą się równoważyć.

$$2r\pi\, dr\,(p-p') + (f-f')\,dx = 0$$

$$f-f' = \frac{\partial f}{\partial r}\,dr \qquad p-p' = -\frac{\partial p}{\partial x}\,dx$$

$$2r\pi\, dr\,(p-p') - \frac{\partial f}{\partial r}\,dr\,dx = 0$$

$$2r\pi \frac{\partial p}{\partial x} = -\frac{\partial f}{\partial r}\,; \quad \frac{\partial p}{\partial x} = -\frac{1}{2r\pi}\frac{\partial f}{\partial r} \quad (1)$$

prócz tego mamy równanie: (2) $f = -2r\pi \frac{\partial u}{\partial r}\mu$

Jeżeli przepływ jest stateczny, to nigdzie nie może być nagromadzenia, więc masa gazu musi być niezależna od x.

$\frac{\partial}{\partial x}(\varrho \mathring{u}) = 0$ ϱ = gęstość, $\mathring{u}$ = prędkość, więc $\varrho \mathring{u}$ = masa gazu w sekundzie przepływająca.

$\varrho \mathring{u} = \text{const.}$ Według prawa Boyle-Charlesa mamy $\frac{p}{\varrho} = \text{const.}$ $p = \varrho . C$ czyli $p \sim \varrho$, więc pisząc p zamiast ϱ mamy:

$$(3) \quad p\mathring{u} = \text{const.}$$

p niezależy od r tylko od x, więc $\frac{\partial p}{\partial r} = 0$

Mnożąc równania (1), (2) przez p mamy:

$$\left.\begin{aligned} &\alpha) \quad p\frac{\partial p}{\partial x} = -\frac{1}{2r\pi}\frac{\partial (fp)}{\partial r} \\ &\beta) \quad pf = -2r\pi\mu \frac{\partial (\mathring{u}p)}{\partial r} \end{aligned}\right\} \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(p\frac{\partial p}{\partial x}\right) = -\frac{1}{2r\pi}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left[\frac{\partial}{\partial x}(fp)\right] =$$

$$= -\frac{1}{2r\pi}\frac{\partial}{\partial r}\left[-2r\pi\mu . \frac{\partial (pu)}{\partial x}\right] =$$

$$= -\frac{1}{2r\pi}\cdot\frac{\partial}{\partial r}\left(2r\pi\mu\cdot\frac{\partial(pu)}{\partial x}\right);\qquad \frac{\partial p\mathring{u}}{\partial x} = 0 \text{ według (3)}$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(p\frac{\partial p}{\partial x}\right) = 0$$

$$p\frac{\partial p}{\partial x} = C. \quad \text{ale } \left(p\frac{\partial p}{\partial x}\right) = \frac{1}{2}\,\frac{\partial(p^2)}{\partial x}$$

$$\frac{1}{2}\frac{\partial(p^2)}{\partial x} = C\ ;\quad \frac{\partial(p^2)}{\partial x} = 2C = \alpha$$

$$p^2 = \alpha x + \beta\ ;\quad \text{dla } x = 0 \quad p^2 = p_1^2 = \beta$$

$$\text{dla } x = l \quad p = p_2$$

$$p_2^2 = \alpha l + \beta$$

$$\alpha = \frac{p_2^2 - \beta}{l} = \frac{p_2^2 - p_1^2}{l}$$

więc $p^2 = \alpha x + \beta = \dfrac{p_2^2 - p_1^2}{l}x + p_1^2 \qquad (A)$

Równanie to przedstawia rozkład ciśnienia p w gazie przepływającym.

Chodzi nam teraz o rozkład prędkości $\mathring{u}$.

Z równania (A) mamy:

$$2p\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{p_2^2 - p_1^2}{l}$$

$$p\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{p_2^2 - p_1^2}{2l}.$$

według α) $p \frac{\partial p}{\partial x} = -\frac{1}{2r\pi} \cdot \frac{\partial (fp)}{\partial r}$

więc: $-\frac{1}{2r\pi} \frac{\partial (pf)}{\partial r} = \frac{p_2^2 - p_1^2}{2l}$

$$\frac{\partial (pf)}{\partial r} = -\frac{p_2^2 - p_1^2}{2l} \cdot 2r\pi$$

$$pf = -\frac{p_2^2 - p_1^2}{2l} \cdot r^2\pi + a$$

według β) $pf = -2r\pi\mu \frac{\partial (up)}{\partial r} = -\frac{p_2^2 - p_1^2}{2l} r^2\pi + a$

$$2r\pi\mu \frac{\partial pu}{\partial r} = \frac{p_2^2 - p_1^2}{2l} r^2\pi + a$$

$$2\pi\mu \frac{\partial pu}{\partial r} = \frac{p_2^2 - p_1^2}{2l} r\pi + \frac{a}{r}$$

$$2\pi\mu . p\mathring{u} = \frac{p_2^2 - p_1^2}{2l} \cdot \frac{r^2\pi}{2} + a \lg r + b$$

dla $r = 0$ byłaby prawa strona ∞, bo $\lg 0 = \infty$, więc musi być $a = 0$.

$$2\pi\mu p\mathring{u} = \frac{p_2^2 - p_1^2}{2l} \cdot \frac{r^2\pi}{2} + b \quad (8)$$

dla $r = R$, $\mathring{u} = 0$ przyjmijmy,

$$b = -\frac{p_2^2 - p_1^2}{2l} \cdot \frac{R^2\pi}{2}$$

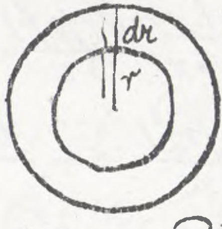
$$2\pi\mu p\mathring{u} = \frac{p_2^2 - p_1^2}{2l} \cdot \frac{\pi}{2} (r^2 - R^2)$$

$$\mathring{u} = \frac{1}{4\mu} \cdot \frac{p_2^2 - p_1^2}{l} \cdot \frac{1}{2p} (r^2 - R^2)$$

Przez przekrój elementarny wlecz niech gaz

przepływa z przeciętną prędkością $\overset{\circ}{u}$, to

fig 29.



$$\bar{\bar{u}} = \frac{\int_0^R 2r\pi dr . \overset{\circ}{u}}{R^2 \pi}$$

gdzie $2r\pi dr$ = powierzchni przekroju elementarnego (fig 29).; $R^2\pi$ = powierzchnia przekroju walca.

$$\bar{\bar{u}} = \frac{2\int_0^R r dr \overset{\circ}{u}}{R^2} = \frac{2}{R^2}\int_0^R \frac{1}{4\mu}\cdot\frac{p_2^2-p_1^2}{l}\cdot\frac{1}{2p}(r^2-R^2) r dr =$$

$$= \frac{2}{R^2}\cdot\frac{1}{4\mu}\cdot\frac{1}{2p}\cdot\frac{p_2^2-p_1^2}{l}\cdot\left[\int_0^R (r^3 - R^2 r) dr\right] =$$

$$= \frac{p_2^2 - p_1^2}{R^2 4\mu p l}\left[\frac{R^4}{4} - \frac{R^4}{2}\right] = -\frac{p_2^2-p_1^2}{4R^2\mu p l}\cdot\frac{R^4}{4} =$$

$$= \frac{p_1^2 - p_2^2}{16 . \mu p l}\cdot R^2$$

Jeżeli teraz p obierzemy tak, aby było: $p = \frac{p_1+p_2}{2}$, to:

$$\bar{\bar{u}} = \frac{p_1^2-p_2^2}{16\mu p l}\cdot\frac{R^2 . 2}{p_1+p_2} = \frac{p_1-p_2}{8\mu l}\cdot R^2$$

Cała objętość gazu wypływającego przez

przekrój ($R^2\pi$) rury będzie: $V = \mathring{u} R^2\pi$

$$V = \frac{p_1 - p_2}{8\mu l} \cdot R^4\pi.$$

Ten wzór jest ważny w przybliżeniu, mianowicie bez uwzględnienia ślizgania gazu.

Przyjęliśmy, że przy ściance rury ($r = R$), prędkość gazu $\mathring{u} = 0$. W rzeczywistości jednak tak nie jest. Jeżeli uwzględnimy ślizganie gazu, otrzymamy $\mathring{u} \neq 0$.

Widzieliśmy, że ze wszystkich drobin w danej objętości gazu przypada w kąt φ procent $\frac{2\pi \sin\varphi d\varphi}{4\pi}$, zaś ilość drobin w tym kierunku będzie:

$$c \cdot n \cos\varphi \cdot \frac{2\pi \sin\varphi d\varphi}{4\pi}$$

Całkowita ilość przez cm^2 przechodząca z góry na dół (fig 30) będzie:

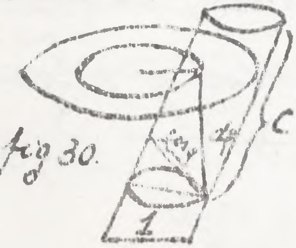


fig 30.

$$\frac{cn}{2}\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\varphi d\varphi \cos\varphi.$$

Ponieważ równie wiele przechodzi z dołu do góry, więc otrzymamy:

$$2\,\frac{cn}{2}\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\varphi\cos\varphi\,d\varphi$$

Ta ilość drobin transportuje przez cm^2 własność $G(z)$. Drobiny z dołu przychodzące będą miały mniejszą wartość, zaś z góry większą wartość tego $G(z)$, na przekroju uważanym 1cm^2 będzie panowała przeciętna wartość tego $G(z)$.

Tę przeciętną wartość otrzymamy ze stosunku:

$$\frac{2\,\frac{cn}{2}\,G(z)\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\varphi\cos\varphi\,d\varphi}{2\,\frac{cn}{2}\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\varphi\cos\varphi\,d\varphi}$$ to jest rzeczywiście $= G(z)$

Rzecz jednak zmieni się, jeżeli przekrój uważany umieścimy na dolnej płycie. Przy ściance dolnej (fig 31) własność $G(z)$ ma wartość G_0.

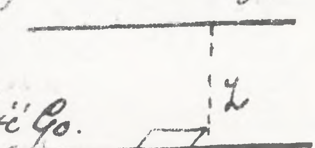


fig 31.

Według tego, co powyżej powiedzieliśmy powinno być G_0 przeciętną wartością tego, co jest z góry na dół i z dołu do góry transportowane.

Ilość z góry na dół transportowana jest:

$$\frac{cn}{2} G_0 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\varphi \cos\varphi \, d\varphi + \frac{1}{2} \frac{cn\lambda}{3} \left(\frac{\partial G}{\partial z}\right)_0$$

Ilość z dołu do góry transportowana pochodzi od odbicia od ściany dolnej. Jeżeli $G = m\mathring{u}$ = ilość ruchu, a ściana jest chropowata idealna, wtedy drobiny odbite nie mają wcale prędkości translacyjnej $\mathring{u} = 0$, jeżeli zaś ściana nie jest idealnie chropowata, wówczas prędkość drobin odbitych będzie ułamkiem (β) prędkości drobin wpadających. Więc odbite drobiny przenoszą wielkość:

$$\frac{cn}{2} \beta G_0 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\varphi \cos\varphi \, d\varphi$$

Składnika $\left(\frac{\partial G}{\partial z}\right)_0$ nie będzie wcale, bo pochodzi on stąd, że drobiny przebywają drogę $z+\xi$ (więc $G(z+\xi)=G(z)+\frac{\partial G}{\partial z}\xi$) tu $\xi=0$, bo jesteśmy przy ścianie.

Więc:

$$G_0=\frac{\frac{G_0}{2}cn\int_0^{\frac{\pi}{2}}\sin\varphi\cos\varphi\, d\varphi+\frac{\beta G_0}{2}cn\int_0^{\frac{\pi}{2}}\sin\varphi\cos\varphi\, d\varphi+\frac{\lambda cn}{2}\frac{1}{3}\left(\frac{\partial G}{\partial z}\right)_0}{2\,\frac{cn}{2}\int_0^{\frac{\pi}{2}}\sin\varphi\cos\varphi\, d\varphi}$$

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}}\sin\varphi\cos\varphi\, d\varphi=\frac{\sin^2\varphi}{2}\Big|_0^{\frac{\pi}{2}}=\frac{1}{2}$$

$$G_0=\frac{G_0}{2}+\frac{\beta G_0}{2}+\frac{\lambda}{3}\left(\frac{\partial G}{\partial z}\right)_0$$

$$G_0\left[\frac{1-\beta}{2}\right]=\frac{\lambda}{3}\left(\frac{\partial G}{\partial z}\right)_0$$

$$G_0=m\mathring{u}_0$$

$$m\mathring{u}_0\left[\frac{1-\beta}{2}\right]=\frac{\lambda m}{3}\left(\frac{\partial \mathring{u}}{\partial z}\right)_0$$

$$\mathring{u}_0=\frac{2}{3}\cdot\frac{\lambda}{1-\beta}\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_0$$

więc $\mathring{u}_0\neq 0$, gaz ślizga się; u_0 jest pro

porcyonalne do h, więc ślizganie występu-je dopiero przy znacznem rozrzedzeniu gazu, bo wtedy h wzrasta.

Według praw mechaniki prędkość $\mathring{u}_0$ jest proporcyonalna do siły tarcia gazu, ciągnącego te warstwy. –

$$\mathring{u}_0 = -\alpha\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_0$$

według równania (γ):

$$2\mu\pi p\mathring{u} = \frac{p_2^2 - p_1^2}{2l} \cdot \frac{r^2\pi}{2} + b$$

dla $r = R$, $\mathring{u} = \mathring{u}_0$

$$2\pi\mu p\mathring{u}_0 = \frac{p_2^2 - p_1^2}{2l} \cdot \frac{R^2\pi}{2} + b \quad (\delta)$$

ale: $\mathring{u} = \frac{1}{2\pi\mu p} \cdot \frac{p_2^2 - p_1^2}{2l} \cdot \frac{r^2\pi}{2} + b$

$$\frac{\partial \mathring{u}}{\partial z} = \frac{1}{2\pi\mu p} \cdot \frac{p_2^2 - p_1^2}{2l} \cdot \frac{2r\pi}{2} \frac{\partial r}{\partial z}$$

$\frac{\partial r}{\partial z} = 1$, bo $r = z$

$$\left(\frac{\partial \mathring{u}}{\partial r}\right)_0 = \frac{1}{2\pi\mu p} \cdot \frac{p_2^2 - p_1^2}{2l} R\pi$$

$$\mathring{u}_0 = -\alpha\left(\frac{\partial \mathring{u}}{\partial r}\right)_0$$

więc według (δ)

$$2\pi_l \mu p \mathring{u}_0 = \frac{p_2^2 - p_1^2}{2l} \cdot \frac{R^2\pi}{2} + b = -\alpha \left(\frac{\partial \mathring{u}}{\partial r}\right)_0 2\pi\mu p =$$

$$= -\alpha\, 2\pi\mu p \cdot \frac{1}{2\pi p\mu} \cdot \frac{p_2^2 - p_1^2}{2l} \cdot R\pi .$$

Według (γ)

$$2\pi_l \mu p \mathring{u} = \frac{p_2^2 - p_1^2}{2l} \cdot \frac{r^2\pi}{2} \underbrace{- \frac{p_2^2 - p_1^2}{2l} \cdot \alpha R\pi - \frac{p_2^2 - p_1^2}{2l} \cdot \frac{R^2\pi}{2}}_{b}$$

$$\mathring{u} = \frac{p_2^2 - p_1^2}{8p\mu l} \left[r^2 - R^2\right] - \alpha \frac{p_2^2 - p_1^2}{4p\mu l} R$$

$$p = \frac{p_1 + p_2}{2}$$

$$V = \int_0^R \mathring{u}\, 2r\pi\, dr = 2\pi \frac{p_2^2 - p_1^2}{8\mu l \frac{p_1 + p_2}{2}} \cdot \int_0^R \left[r^2 r\, dr - R^2 r\, dr - \alpha R\, 2r\, dr\right] =$$

$$= 4 \frac{p_1 - p_2}{8\mu l} \cdot \left[\frac{R^4}{4} - \frac{R^2}{2} \cdot 2\alpha \frac{R^3}{2}\right]$$

$$V = \frac{p_1 - p_2}{8\mu l} \left[R^4 + 4\alpha R^3\right]$$

mając długość rury l, objętość gazu prze-
pływającego w sekundzie, różnicę ciśnień

p_1 p_2 na końcach rury, i R można obliczyć:

$$\mu = \frac{p_1 - p_2}{8Vl}(R^4 + 4\alpha R^3)$$

Przytem V mierzy się pod ciśnieniem $p = \frac{p_1 + p_2}{2}$. Metody tej używali Graham i Meyer do gazów i okazało się, że obie metody Maxwella i Poiseula dają zgodne rezultaty.

Kundt i Warburg zbadali zależność μ od ciśnienia. Obliczyli oni tak zwany decrement logarytmiczny, t.j. logarytm stosunku odchyleń dwóch po sobie następujących:

np. dla H_2 przy 750 mm − 0·283, przy 20 mm − 0·0287

Pokazuje się więc ślad zmniejszenia pewnego przy znacznem rozrzedzeniu. Przyczyna tego jest ślizganie gazu na powierzchni ściany naczynia

Ślizganie to tłumaczy się w łatwy sposób teoryą kinetyczną. Drobiny gazu opatrzone ruchem postępowym w kierunku x, uderzając o ścianę chropowatą utracają część tego ruchu, więc ściana wstrzymuje je. Wielkość tego wpływu hamującego jest proporcyonalna do λ. Jeżeli drobiny wpadają na ścianę z większej odległości λ, to również po odbiciu dochodzą do dalszych warstw ze spóźnionym ruchem, więc hamowanie dojdzie do dalszych warstw. Przeto ślizganie $\sim \frac{1}{\lambda}$, nie występuje przy zwykłych ciśnieniach, gdy λ małe, lecz przy znacznem rozrzedzeniu. —

Zależność współczynnika lepkości od temperatury.

$\mu = \varrho \frac{\lambda c}{3}.$

Jeżeli drobiny uważamy jako kule sprężyste, o stałej średnicy σ, wówczas $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\cdot n\pi\sigma^2}$ niezależy od temperatury. Przy danem ϱ i λ będzie więc μ zmieniać się z temperaturą w ten sposób jak c.

Ponieważ $c \sim \sqrt{\Theta}$, więc $\mu = \mu_0 \sqrt{\frac{\Theta}{\Theta_0}}$, μ powinno być proporcyonalne do pierwiastka z temperatury bezwzględnej. W rzeczywistości jednak wzrasta μ szybciej, niżby to z wzoru wynikało. Jeżeli wzrost ten określimy równaniem $\eta = \eta_0 \cdot \Theta^{\alpha}$, to według Puluja:

dla powietrza $\alpha = 0{\cdot}72$

dla CO_2 $\alpha = 0{\cdot}92$

" H_2 $\alpha = 0{\cdot}69$

Dla drobin dwuatomowych i dla par cieczy, więc dla gazów, które w zwykłej temperaturze są w stanie ciekłym, otrzymujemy potęgi większe niż $0{\cdot}5 = \frac{1}{2}$, a nawet > 1

Barus 1889r wykonywał doświadczenia między temperaturami od $0°$ do $1300°$ metodą przepływu gazu przez rurki włoskowate i doszedł do związku: $\eta = \eta_0 \, \Theta^{\frac{2}{3}}$

Stefan chcąc pogodzić wynik teoretyczny z doświadczalnym, rozumuje w następujący sposób: Niezgodność pochodzi stąd, że nieściśle jest założenie, że drobiny są kulami sztywnemi, usunie się zaś

tę niezgodność, jeżeli przyjmiemy, że σ zmienia się z temperaturą; $\mu \sim k$, zaś $k \sim \frac{1}{\sigma^2}$ więc ponieważ μ wzrasta z temperaturą, musi σ maleć, to znaczy drobiny maleją ze wzrostem temperatury. Według Stefana drobiny zachowują się jak balony kauczukowe o skończonej sztywności, wskutek czego przy zderzeniu spłaszczają się częściowo (fig: 32.), co

fig: 32



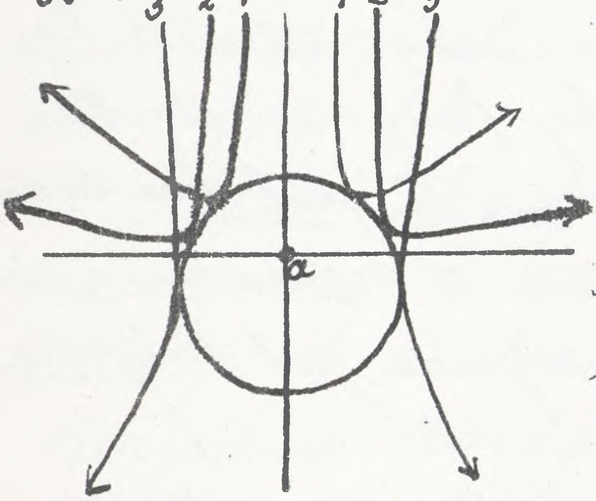
pociąga za sobą skutek taki, jakby promień drobin zmalał. Spłaszczenie to jest tem większe, im większą prędkość c posiadają drobiny a więc im wyższa jest temperatura.

Maxwell w drugiej swej rozprawie wyprowadza związek między μ

i θ na podstawie założenia, że drobiny są punktami materyalnymi, które się odpychają siłą odwrotnie proporcyonalną do jakiejś potęgi odległości $f = \frac{a}{r^n}$.

Jeżeli wyobrazimy sobie ruch względny kilku drobin względem jednej, którą możemy uważać za nieruchomą, otrzymamy szereg zakrzywionych dróg (fig 33) rozłożonych symetrycznie z powodu tego, że siła działająca jest centralna. Im bardziej odległe są drobiny 1, 2, 3, 1', 2', 3' od danej drobiny a, tem mniej zakrzywia się ich droga. To wydaje się

fig: 33



tak, jakby wszystkie drobiny wpadły na kulę i odbiły się od jej powierzchni, ja kule sprężyste. Odstęp w którym nastę puje odbicie zależy od prędkości. Im większa prędkość kuli wpadającej, tem dłużej zachowa ona kierunek swej drogi, tembardziej zbliży się do danej kuli, czyli w tem mniejszym odstępie nastąpi odbicie. Skutek będzie więc taki sam, jak przy spotkaniu się kul sprężystych, 6 zmniejsza się z prędkości a więc z temperaturą rosnącą.

Pod założeniem, że w działaniu sił odpychających $n=5$, więc $f=\frac{a}{r^5}$ otrzymał Maxwell wynik, że $\mu = H a$ współczynnik lepkości jest funkcyą temperatury i stałej a z prawa odpy.

chania. Przytem wprowadza Maxwell pojęcia drogi swobodnej l, bo droga swobodna jest to droga odbyta między dwoma zderzeniami, a więc prostolinijna – tu zaś zderzenia (względnie wpływ odpychający) trwają bardzo długo, więc drogi drobin są ciągle skrzywione, bez nagłego załamania, niema przeto drogi prostolinijnej. Ponieważ rachunek Maxwella jest bardzo skomplikowany, prócz tego wprowadzenie l upraszcza porównanie, dlatego posługują się zwykle pierwszym sposobem.

Według Maxwella powinno być:

$$\mu = \frac{\theta}{\theta_0}$$

Widzimy więc z doświadczeń, że gazy

zachowują się pośrednio między wynika-
mi teoryi Maxwella a wynikami teoryi
kul sprężystych, t.z. α leżą między 0·5 a 1.

W najnowszych czasach Sutherland
postawił hypotezę, że między drobi-
nami, które są kulami sprężystemi
działają siły przyciągające $f = \frac{a}{r^4}$ (są to
te siły, które powodują skutek taki,
jakby ciśnienie p gazu wzrastało
o $\frac{a}{v^2}$, co uwzględnia Van der Vals
w swem równaniu)

Sutherland otrzymał wzór:

$$\eta = A \cdot \frac{\Theta^{3/2}}{\Theta + C}$$

Jeżeli C jest małe w porównaniu z Θ, ma-
my $\eta = A\,\Theta^{1/2}$ więc związek z teoryi
kul sprężystych, gdy zaś $C >> \Theta$ bardzo
wielkie to $\eta = \frac{A}{C} \cdot \Theta^{3/2} = \eta_0\,\Theta^{3/2}$

wzgę przez dobór C możemy otrzymać także liczby Puluja. Równanie Sutherlanda zgadza się dobrze z doświadczeniem, o co oczywiście nie trudno z powodu dwóch stałych A, C, które odpowiednio możemy dobierać. –

Rachunek Maxwella jest zupełnie ścisły pod założeniem, że drobiny odpychają się siłą $\sim \frac{1}{r}$, poprzedni zaś wychodzący z teoryi kul sprężystych nieścisły dlatego, że przyjęliśmy prędkości drobin za jednakowe, nie uwzględniliśmy zaś rozdziału prędkości według Maxwella. Przyjmowaliśmy następnie, że wszystkie drobiny w odstępie $(z + \xi)$ mają tę samą wartość wielkości transportowej.

ną $G(z+\zeta)$, która w tej wysokości panuje. Przyjęcie to jest nieuzasadnione, jeżeli bowiem G oznacza ilość ruchu, to drobiny z góry na dół dążące będą miały większą prędkość, niż dolne drobiny. Górne bowiem mają już pewną dążność do ruchu pionowego na dół, niż te, które z dołu do góry dążą. Niemożemy więc twierdzić, że wszystkie drobiny w danem z mają tę samą wielkość $G(z)$, lecz należałoby uwzględnić, że G jest funkcyą nachylenia drogi drobiny. Wywód cały jest więc nieścisły. Starano się poprawić to rozważanie, lecz każdy z fizyków dostał inne wyniki, mianowicie we wzorze: $\mu = A\varrho c \lambda$ zamiast

$\frac{1}{3}$, otrzymano inne wartości (Lang, Stefan i inni). Istnieje więc błąd zasadniczy, polega on na tem, że sama wielkość $G(z)$ musi wpływać na rozkład prędkości, co zupełnie pominęliśmy. W różnych kierunkach przestrzeni będą różne prawdopodobieństwa $f(\xi\,\eta)$ dla danych prędkości, zamiast rozpatrywać rozkład w kuli, musielibyśmy to uczynić w elipsoidzie lub w bardziej może skomplikowanej powierzchni.

Boltzman podał metodę, jak należy to rozważanie przeprowadzić i sam zaczął to robić, ale wśród skomplikowanych wzorów nie otrzymał rezultatu dodatniego.

W każdym razie w wzorze $\mu = \frac{1}{3} c \varrho \lambda$ prócz $\frac{1}{3}$ wszystkie inne wielkości pozostają ważne.

Że μ jest ~ do $\sqrt{\Theta}$ jak według teoryi kul sprężystych, to można wykazać podobieństwem dynamicznem ruchów. Wyobraźmy sobie chwilowe rozłożenie

Fig: 34



drobin w gazie (fig 34) ruchomym. Ilość ruchu na sekundę, to jest lepkość gazu μ dla $\frac{\partial u}{\partial z} = 1$. Niech to się odbywa przy danem $\Theta = \Theta_0$ i $c = c_0$. Przyjmijmy że układ drobin i ich rozmiary jako kul sprężystych nie deformujących jest przy innej temperaturze Θ taki sam, tylko c zmieni się $c = c_0 \sqrt{\frac{\Theta}{\Theta_0}}$. Od c zależy ilość

ruchu, więc i ta zwiększy się w stosunku $\sqrt{\Theta}$, przeto $\mu = \mu_0 \sqrt{\frac{\Theta}{\Theta_0}}$. Wszystko będzie takie same, tylko prędkość, więc ilość ruchu postanie powiększona —

Rezultat ten otrzymaliśmy niezależnie od tego, że $\mu = \frac{\varrho c \lambda}{3}$, więc należy uważać za ważną proporcyonalność do $\sqrt{\Theta}$.

Musimy więc dla budowy drobin wybrać coś pośredniego, między sprężystemi kulami (które za mało się deformują) a ciałami Maxwella, zanadto miękkiemi (im większa podatność, tem więcej deformują się drobiny, więc występuje znaczne zmniejszenie σ, wskutek czego wykładnik przy Θ we wzorze: $\eta = \eta_0 \Theta^{\alpha}$ jest zbyt wielki). Dotychczas

ilościowych danych pod tym względem nie mamy.—

Przewodnictwo cieplne

$$K = c_v \cdot \frac{c \varrho \lambda}{3} = c_v \mu$$

Według tego wzoru obliczył pierwszy Clausius wielkość K.

Dawniej sądzono, że K dla gazów jest bardzo małą wielkością, czyli że ciepło rozchodzi się w gazie przez konwekcyę tylko i promieniowanie. Dopiero Maxwell obliczył K dla gazów i przekonał wszystkich o mylności tego sądu. Dla powietrza

$\mu = 0{\cdot}00017$; $c_v = 0{\cdot}17$; $K = 0{\cdot}000029$

Stefan obliczył K metodą chłodzenia. Znaczyme blaszanne włożył

drugie metalowe, między niemi zaś przestrzeń wypełniona badanem gazem.

Początkowa temperaturę 100 zamienianny na temperaturę lodu, wskutek czego wewnętrzne naczynie utraca ciepło przez promieniowanie i przewodnictwo gazu (które jest wielkie w porównaniu z promieniowaniem, zależnem od różnicy temperatur, podczas gdy przewodnictwo zależy też odwrotnie od odstępu obu naczyń δ, im $< \delta$ tem $>$ ilość przewodzonego ciepła.) Z szybkości stygnięcia naczynia wewnętrznego można obliczyć K. Pomiary wykonali również Kundt, Warburg i Winkelmann. Rezultaty tego ostatniego są najdokładniejsze. — Przyjmujemy

dla K wartość 0·000057, więc dwa razy większą, niż teorya podaje. Różnica tu pochodzi z niedokładnej wartości teoretycznej współczynnika μ, następnie nieuzasadnione jest przyjęcie c_v jako pojemności cieplnej 1 cm^3.

Maxwell wyprowadził wzór:

$$K = \frac{5}{2} c_v \mu$$

, ważny on jest dla gazów jednoatomowych, dla wieloatomowych zaś nie, bo nie wiemy jak się dla nich zachowuje c_v.

Badania nad argonem i neonem potwierdziły rezultat Maxwella.

Dla powietrza K musiałoby być większe, niż 0·000029 mianowicie.

$$K = \frac{5}{2} c_v \mu = \frac{5}{2} 0{\cdot}17 . 0{\cdot}00017 =$$

$$= \frac{5}{2} 0{\cdot}000029 = 0{\cdot}000072$$

Więc znowu podobnie jak przy μ doświad. czalne wyniki (0·000057) leżą między wynikami teoryi kul sprężystych (0·000029) a teoryi drugiej (punktów) (0·000072) Maxwella.

Względne wartości K teoretycznie i doświadczalnie wyprowadzone powinne być zgodne jeżeli założenia nie są błędne, bo $K_1 : K_2 = \frac{\mu_1}{\mu_2} : \frac{c_{v_1}}{c_{v_2}}$, więc współczynnik liczbowy znika $(\frac{5}{2})$.

Tymczasem jednak i te względne wartości są różne, np. względem powietrza (μ_0 K_0)

	$\frac{\mu_1}{\mu_0}$	c_v	$\frac{K}{K_0}$ teoretycznie	$\frac{K}{K_0}$ doświadczalnie
dla powietrza	1.	0·17	1	1.
H_2	0·498	2·4	7·13	6·7
O_2			1·018	1·018

	$\frac{K}{K_0}$ teoret	$\frac{K}{K_0}$ doświadcz:
dla CO	0·99	0·98
NO	0·96	0·95
CO_2	0·71	0·64
N_2O	0·73	0·66
NH_3	1·3	0·92
CH_4	1·66.	1·37

(dla CO, NO, CO_2:) zgodność tu jest znaczna.

Niezgodność występuje zwłaszcza u gazów wielo-atomowych i par cieczy. Przyczyna tego jest, że supponujemy drobiny jako kule, u drobin zaś złożonych z więcej atomów suppozycya ta nie jest usprawiedliwiona.- Po drugie nie wiemy czy C_v oznacza całą energię, czy tylko międzydrobinową. Jedna część energii bowiem jest energią ruchu postępowego, inna część pochodzi z energii międzydrobinowej: —

Zależność współczynnika K od ciśnienia i temperatury

I. Zależność od temperatury.

$K = c_v \mu$ względnie $= \frac{5}{2} c_v \mu$. Ponieważ c_v niezależny od temperatury, więc powinno być $K \sim \sqrt{\Theta}$, tak jak lepkość μ. Ponieważ jednak wzór $\mu = \mu_0 \left(\frac{\Theta}{\Theta_0}\right)^\alpha$, gdzie α waha się między $\frac{3}{2} \dots 1$, więc i dla K proporcyonalność do $\sqrt{\Theta}$ nie będzie spełniona.

Jeżeli obliczymy K przy $\Theta = 100°$ i $\Theta = 0°$ na podstawie znanych μ_{100}, μ_0 otrzymamy wartości następujące:

$$\frac{K_{100}}{K_0} = \frac{\mu_{100} c_v}{\mu_0 c_v} = \frac{\mu_{100}}{\mu_0} = :$$

dla powietrza	1·274
" H_2	1·294
" CO_2	1·511

Według Winkelmana doświadczeń:

dla powietrza $\frac{K_{100}}{K_0} = 1{\cdot}277$

1). " H_2 $1{\cdot}277$ } z roku 1876

" CO_2 $1{\cdot}530$

2) dla powietrza $\frac{K_{100}}{K_0} = 1{\cdot}190$

H_2 $1{\cdot}175$ } z roku 1891.

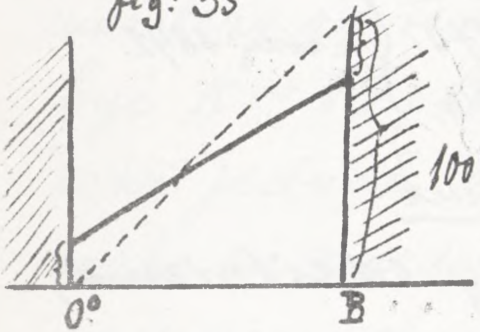
CO_2 $1{\cdot}40.$

II) Zależność od ciśnienia:

według teoryi K niezależy od ciśnienia, bo c_v i $\mu = \frac{cm}{3K\pi\sigma^2}$ niezależą od ciśnienia. Stefan przy obniżeniu ciśnienia normalnego do połowy niespostrzegł żadnej zmiany K. Kundt i Warburg stwierdzili, że zmiana zachodzi dopiero przy wielkiem rozrzedzeniu gazu. Wtedy bowiem występuje zjawisko ośnienia, analogiczne do ślizgania

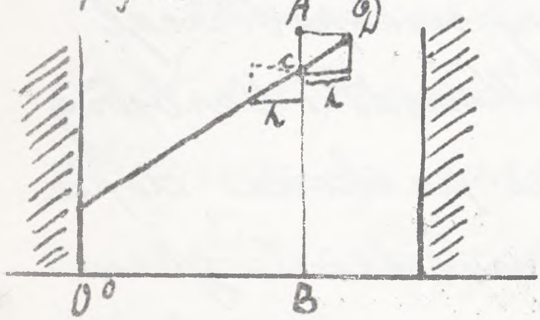
nę gazu. Wyobraźmy sobie mianowicie, dwie płyty utrzymywane na temperaturach 100° i 0°. W warstwie gazu zawartej między temi płytami powinien istnieć liniowy spad temperatury (fig 35)

Fig: 35



W rzeczywistości jednak temperatura warstw gazu przylegających do ścian różni się o skończoną wielkość od różnicy ścian (fig 36). Istnieje więc przy ścianach skok temperatury.

fig 36.



Jeżeli Θ oznacza temperaturę gazu, zaś Θ_0 ściany, to $\Theta - \Theta_0 = \zeta \frac{\partial \Theta}{\partial n}$

($\frac{\partial \Theta}{\partial n}$ spad temperatury w kierunku normalnym).

$j = \varepsilon h$ h = droga swobodna, ε = współczynnik zależny od rodzaju ściany.

Możemy to sobie wytłumaczyć w następujący sposób: gdyby ściany AB nie było, lecz gaz rozciągał się dalej, to w warstwie gazu AB istniałaby równowaga termodynamiczna. Z lewej bowiem strony (fig. 36) przychodziłyby do warstwy AB drobiny zimniejsze, z prawej zaś cieplejsze z odległości h od AB. W warstwie AB wytworzyłaby się średnia temperatura, czyli drobiny w AB posiadałyby energię kinetyczną równą średniej arytmetycznej energii kinetycznych drobin obu rodzajów. Jeżeli teraz w miejscu AB postawi(my) ścianę, to do AB dochodzić będą

drobiny zimne, ciepłych zaś nie będzie.
Aby więc była równowaga musi ściana
AB posiadać temperaturę wyższą, niż
w punkcie C panuje, mianowicie tempe-
raturę między CD. To podwyższenie tem-
peratury ściany zależy od tego, z jak
dalekich warstw drobiny zimniejsze do-
chodzą do niej, czyli jest proporcyonal-
ne do drogi swobodnej λ. Ponieważ
$\lambda \sim \frac{1}{\varrho}$, więc skok temperatury tem wyraź-
niejszy, im bardziej rozrzedzony gaz.
Pomiary doświadczalne stwierdziły po-
wyższe wnioski i na tej podstawie po-
prawiony teoretyczny wywód pozwala
jednem prawem objąć zjawiska zmia-
ny k w zależności od ciśnienia w grani-
cach ciśnień od normalnego aż do $\frac{1}{100}$ mm.

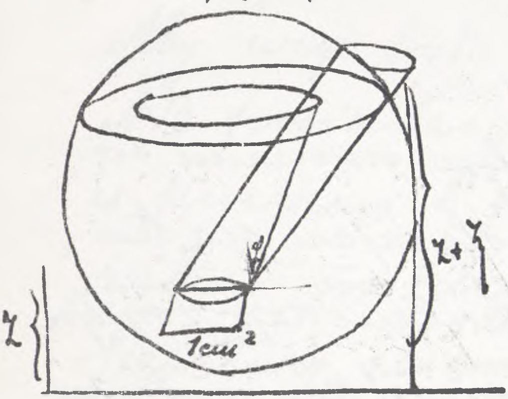
Dyfuzya:

Dyfuzya jest to samodzielne mieszanie się ciał rozpuszczalnych, polegające na tem, że drobiny ciał danych przenikają z miejsc o wyższej do miejsc o niższej konsentracyi.

Mamy w naczyniu dwa oddzielone gazy np: azot (N_2) i tlen (O_2). Chodzi o to jaka ilość gazu zostanie przetransportowana wskutek ruchów drobinowych przez przekrój 1cm². Z drobin zawartych w kuli jednostkowej, weźmy pod uwagę te drobiny które przechodzą przez 1cm² i poruszają się pod kątem $\varphi \ldots \varphi + d\varphi$ (fig 37); będzie ich $\frac{2\pi \sin\varphi d\varphi}{4\pi}$ (patrz wyprowadzenie wzoru na drogę swobodną).

Jeżeli n drobin porusza się z szyb-

fig: 37



kością c, to przez jeden cm^2 przejdzie ich w sec.

Ilość ich będzie:

$$\frac{2\pi \sin\varphi\, d\varphi}{4\pi} c \cos\varphi . n_{z+\zeta}$$

Wielkość n jest w różnych warstwach różna.

$$n_{z+\zeta} = n_z + \zeta \frac{\partial n}{\partial z} = n_z + l\cos\varphi \frac{\partial n}{\partial z},$$

bo $\zeta = l\cos\varphi$.

Cała ilość drobin przechodzących przez $1cm^2$ z góry na dół wynosi:

$$\sum \frac{2\pi \sin\varphi\, d\varphi}{4\pi} c\, n \cos\varphi \left[n_z + l\cos\varphi \frac{\partial n}{\partial z}\right]$$

analogicznie z dołu do góry:

$$\sum \frac{2\pi \sin\varphi\, d\varphi}{4\pi} c\, n \cos\varphi \left(n_z - l\cos\varphi \frac{\partial n}{\partial z}\right)$$

Różnica obu wyrażeń daje nadmiar ilości drobin przechodzących z góry, ponad te, które przenikają z dołu do góry.

$$2\sum \frac{2\pi \sin\varphi\, d\varphi}{4\pi} c \cos\varphi\, l \cos\varphi \frac{\partial n}{\partial z} =$$

$$= \frac{\partial n}{\partial z} \lambda c \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\varphi \cos^2\varphi \, d\varphi = \frac{\lambda c}{3} \cdot \frac{\partial n}{\partial z}$$ (l = λ droga swob.)

Według teoryi dyfuzyi ilość substancyi przenikającej przez $1 cm^2$ przekroju wynosi: $D\frac{\partial h}{\partial z}$, gdzie h oznacza koncentracyę t.j. stosunek liczby drobin jednej substancyi (n_1) do całej liczby drobin jednej i drugiej substancyi: $(n_1 + n_2)$

$$h = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$ —

Jeżeli koncentracya częściowa t.z. koncentracya jednego z dwóch dyfundujących gazów jest c_1, to analogicznie jak przy przewodnictwie cieplnem właściwe równanie dyfuzyi jest:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2}; \quad D = \text{stała dyfuzyi.}$$

Wyrażenie $D\frac{\partial h}{\partial z}$ odpowiada ściśle ściśle wyrażeniu $\frac{\lambda c}{3}\frac{\partial n}{\partial z}$, więc musi być

$$D = \frac{\lambda c}{3} = \frac{c}{3\sqrt{2} \cdot n \pi \sigma^2} = \frac{c\, m}{3\sqrt{2}\, \varrho \pi \sigma^2} = \frac{\mu}{\varrho}$$

Dla powietrza: $\mu = 0{\cdot}000017$, $\rho = 0{\cdot}0013$

D powietrza $= 0{\cdot}13$.

Dla azotu i tlenu $N \rightleftarrows O$, $D = 0{\cdot}179$

$CO \rightarrow O$: $D = 0{\cdot}187$.

Więc $D = \frac{\lambda c}{3}$ należy poprawić z tego powodu, że w mieszaninie dwóch gazów (n_1, n_2 m_1, m_2 σ_1 σ_2 λ_1, λ_2) λ jest różne, niż w czystym gazie, zderzenie bowiem zależy od rozmiarów σ danych drobin.

Wzór nasz stosuje się więc tylko dla gazów, które pod względem rozmiarów (σ) i masy (m) drobin są identyczne. Możemy więc uważać tę dyfuzję jako dyfuzję gazu samego przez siebie. Dla dwóch różnych gazów otrzymamy dokładny wzór na λ.

$$\lambda_1 = \frac{1}{\pi\left[\left(\frac{\sigma_1+\sigma_2}{2}\right)^2 n_2 \sqrt{\frac{m_1+m_2}{m_2}} + \sigma_1^2 n_1 n_2\right]}$$

$$k_2 = \frac{1}{\pi\left[\left(\frac{\sigma_1+\sigma_2}{2}\right)^2 n_1\sqrt{\frac{m_1+m_2}{m_1}} + \sigma_2^2 n_1 n_2\right]}$$

Zmiana stałej dyfuzyi z temperaturą i ciśnieniem

I: Zależność D od ciśnienia:

$$D = \frac{\mu}{\varrho} = \frac{c\,m}{3\sqrt{2}\,\pi\varrho\sigma^2}$$

Jeżeli dana jest temperatura, to c i σ są dane, więc $D \sim \frac{1}{\varrho}$, t.z. dyfundującej substancyi przy jednostkowym spadku koncentracyi na 1cm (t.z. dla $\frac{\partial c}{\partial z}=1$) jest proporcyonalna do stopnia rozrzedzenia gazu. Dyfuzya występuje więc energiczniej przy zmniejszonem ciśnieniu. Na tem właśnie zjawisku polega użycie kwasu fosforowego do suszenia pomp rtęciowych. Gdy mianowicie pompujemy, para wodna dyfunduje tem

szybciej przez powietrze, im bardziej ono rozrzedzone i przechodząc przez ściany naczynia napełnione anhydrytem kwasu fosforowego zostaje para przeszło pochłonięta.

II zależność $\mathfrak{D}$ od temperatury:

$$\mathfrak{D} = \frac{cm}{3\sqrt{2}\,\pi\varrho\sigma^2}$$

Jeżeli założymy, że drobiny są kulami sprężystemi, to σ niezależy od Θ, zaś $c \sim \sqrt{\Theta}$, $\varrho \sim \frac{1}{\Theta}$ więc:

$$\mathfrak{D} \sim \Theta^{3/2}$$

Z założenia Maxwella, że drobiny gazu są to punkty odpychające się $\left(\frac{1}{r^5}\right)$ wynika zależność $\mathfrak{D}$ od ciśnienia identyczna z wyprowadzoną powyżej: $\mathfrak{D} \sim \frac{1}{\varrho}$, co się zaś tyczy temperatury, to $\mathfrak{D} \sim \Theta^2$, tu jest różnica między teoryą Maxwella a

teorya kul sprężystych.

Doświadczalne wyniki zupełnie podobnie jak dla μ leżą między $\Theta^{3/2}$ a Θ^2

Mianowicie we wzorze: $D = D_0 \left(\frac{\Theta}{\Theta_0}\right)^n$

dla $CO_2 \rightarrow$ w powietrzu : $n = 1{\cdot}97$

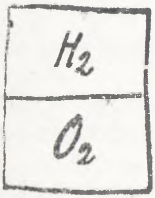
$H_2 \rightarrow$ " $n = 1{\cdot}76$

$CO_2 \rightarrow N_2O$ $n = 2{\cdot}050$.

Pierwsze pomiary wielkości D wykonał Loschmidt w r. 1870.

Użył on naczynia, przedzielonego ścianą przesuwalną na dwie części, napełnionemi dwoma różnymi gazami. Jeżeli

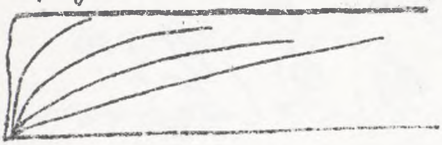
Fig: 37



usuniemy przegrodę (fig 37) równa występuje zjawisko dyfuzyi w sposób analogiczny jak przewodzenie ciepła w pręcie ogrzewanym w jednym punkcie. To postę-

powanie dyfuzyi z czasem t przedstawia

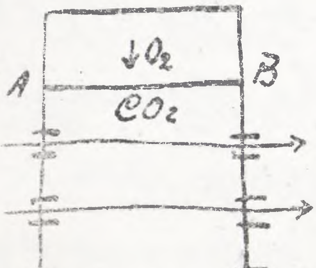
fig: 38.



taka krzywa (fig 38). Przy przesuwaniu przegrody powstają jednak prądy konwekcyjne, zakłócające zjawisko dyfuzyi. Z ilości jednego gazu, który przedyfundował w pewnym czasie, określonym do drugiego gazu można obliczyć stałą D.

W r. 1882 użył Waitz metody optycznej. Naczynie blaszane (fig: 39)

fig: 39.



z trzema parami okienek szklanych, napełnione jednym gazem, stykamy z naczyniem zawierającym inny gaz. Jeżeli usuniemy ściankę AB, wówczas gazy dyfundują. Postępowanie

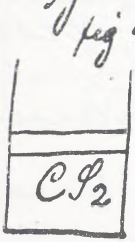
dyfuzyi badał przy pomocy refraktometru Jamina. Przepuszczamy mianowicie dwa promienie, jeden przez powietrze, drugi przez naczynie z gazem. Wskutek róż„nicy prędkości światła w powietrzu i w ga„zie badanym powstaje różnica faz w obu promieniach. Z tej różnicy faz możemy wnosić na ~~w~~ zmianę współ„czynnika załamania z koncentracyą, a stąd na procentowy skład gazu.

O. E. Meyer wnioskował, że D musi zależeć od koncentracyi. Mamy bowiem $D = \frac{lc}{3}$, gdzie l zależy od liczby drobin obu rodzajów n_1, n_2. Przy zmianie n zmienia się l, a więc D musi być inne przed i po dyfuzyi. Doświadczenia Waitza wykazały słuszność tego

wniosku, inni fizycy sprzeciwiali się jednak temu.

Stefan obliczył D na podstawie parowania cieczy. Rurki szklane o różnych szerokościach i wysokościach napełniał dwusiarczkiem węgla. Ciecz ta paruje wskutek dyfuzyi i powietrze nasyca się tem CS_2. Powstaje liniowy spad koncentracyi i z ilości CS_2, która przedyfundowała można obliczyć D. Ilość przenikającego dwusiarczku węgla obliczyć łatwo, obserwując obniżenie poziomu cieczy (fig 40)

fig 40



W ten sposób w ogóle odbywa się parowanie cieczy. Gdy naczynie z cieczą jest otwarte, wówczas główną rolę odgrywają prądy konwek-

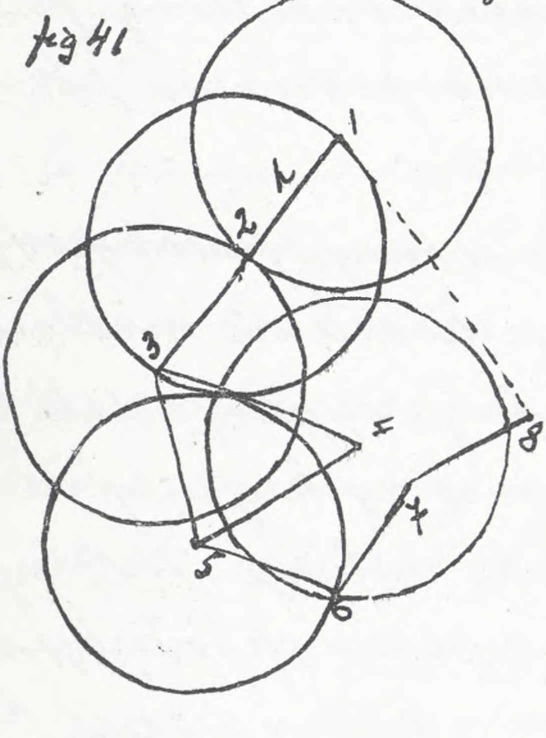
cyjne zwłaszcza, że wskutek nasycenia
warstw powietrza, przylegających do pozio-
mu cieczy powstaje różnica gęstości, która
powoduje prądy w powietrzu i przyspiesza
przez to parowanie.-

Dotychczas badaliśmy prawa
dyfuzyi na podstawie równania różnicz-
kowego $\frac{\partial c_1}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2}$.

Możemy teraz w inny sposób posta-
wić, mianowicie na podstawie mechaniz-
mu dyfuzyi możemy wyprowadzić rów-
nanie całkowe przez co zyskujemy odmienny
pogląd na zjawisko dyfuzyi. Weźmy
pod uwagę jedną drobinę, poruszającą
się z prędkością c. Między dwoma bez-
pośredniemi zderzeniami tej drobiny
z innemi drobinami upływa czas $\tau = \frac{\lambda}{c}$

Po upływie czasu τ znajdzie się drobina na powierzchni kuli o promieniu h, tam zderzy się z inną drobiną, przesunie się znowu o drogę h it.d., przebywając w ten sposób drogę zygzakowato (fig. 41)

fig 41



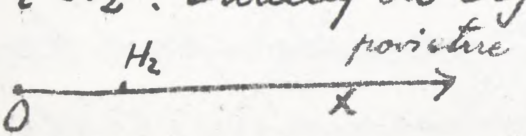
Chodzi nam o drogę (1—8) przebytą w pewnym dłuższym przeciągu czasu wskutek większej ilości zderzeń. Aby tę drogę obliczyć należy uwzględnić prawdopodobieństwo rozkładu kierunków drogi, wykreślić odległości pozycyi początkowej (1) drobiny i końcowych i przeciętną wartość tych

odległości będzie przeciętną długością dro-
gi w danym kierunku. I tak otrzymamy:

$$\bar{x} = \sqrt{\frac{4\lambda c}{3\pi}} \cdot \sqrt{t}$$

Gdyby drobina poruszała się po linii prostej, byłoby $\bar{x} \sim t$, ponieważ zaś porusza się wskutek zderzeń zygzakowato, przyczem prawdopodobniejsze są takie zderzenia, wskutek których drobina powróci po pewnym czasie do pozycji pierwotnej 1. niż by się oddaliła od niej, więc $\bar{x}$ rośnie stosunkowo powolej $\sqrt{t}$, niż przy ruchu prostolinijnym.

Wyobraźmy sobie teraz dwa gazy dyfundujące w kierunku x np: powietrze i H_2. Mamy do czynienia z mieszaniną gazów, w której za-



wartość obu gazów zmie-

nia się z odległością x, przy O mamy skoncentrowany H_2, im dalej zaś na prawo, tem mniej wodoru zawiera się w powietrzu.

W każdym cm^3 gazu będzie zawarta pewna ilość drobin wodoru o koncentracyi określonej przez funkcyę $f(x\,t)$. W chwili początkowej rozkład koncentracyi będzie $f_0(\xi)$. Każdy cm^3 będzie stanowił źródło wodoru i na podstawie prawdopodobieństwa z jakiem drobiny wodoru będą zakreślać daną drogę, dochodzimy do równania:

$$f(x\,t) = \frac{\beta}{\sqrt{\pi t}} \int_{+\infty}^{-\infty} f_0(\xi)\, e^{-\frac{\beta^2 (x-\xi)^2}{t}} . d\xi .$$

Gdzie $\beta = \sqrt{\frac{3}{4c\lambda}}$.

Równanie to określa spad koncentracyi danej mieszaniny, czyli

rozkład gęstości w czasie t, na podstawie rozkładu początkowego $f_0(\xi)$. Możemy wykazać, że równanie to spełnia warunek dyfuzji t.z. że jest:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial f(xt)}{\partial x} = \frac{\beta}{\sqrt{\pi t}}\int_{-\infty}^{+\infty} -\frac{2\beta^2}{t}(x-\xi)e^{-\frac{\beta^2(x-\xi)^2}{t}} f_0(\xi)d\xi$$

$$\frac{\partial^2 f(xt)}{\partial x^2} = \frac{\beta}{\sqrt{\pi t}}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{4\beta^4}{t^2}(x-\xi)^2 e^{-\frac{\beta^2(x-\xi)^2}{t}} f_0(\xi)d\xi -$$

$$-\frac{\beta}{\sqrt{\pi t}}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{2\beta^2}{t}e^{-\frac{\beta^2(x-\xi)^2}{t}} f_0(\xi)d\xi.$$

$$\frac{\partial f(xt)}{\partial t} = -\frac{\beta}{2\sqrt{\pi t^3}}\int_{-\infty}^{+\infty} f_0(\xi)e^{-\frac{\beta^2(x-\xi)^2}{t}}d\xi +$$

$$+\frac{\beta}{\sqrt{\pi t}}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\beta^2(x-\xi)^2}{t^2}e^{-\frac{\beta^2(x-\xi)^2}{t}} f_0(\xi)d\xi$$

Ma więc być:

$$-\frac{\beta}{2\sqrt{\pi t^3}}\int_{-\infty}^{+\infty} f_0(\xi)e^{-\frac{\beta^2(x-\xi)^2}{t}}d\xi +$$

$$+\frac{\beta}{\sqrt{\pi t}}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\beta^2(x-\xi)^2}{t^2}e^{-\frac{\beta^2(x-\xi)^2}{t}}f_0(\xi)\,d\xi =$$

$$=\mathcal{D}\Big[\frac{\beta}{\sqrt{\pi t}}\cdot\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{4\beta^4}{t^2}(x-\xi)^2e^{-\frac{\beta^2(x-\xi)^2}{t}}f_0(\xi)\,d\xi -$$

$$-\frac{\beta}{\sqrt{\pi t}}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{2\beta^2}{t}e^{-\frac{\beta(x-\xi)^2}{t}}\cdot f_0(\xi)\,d\xi\Big]$$

$$-\frac{\beta}{2\sqrt{\pi t^3}}+\frac{\beta}{\sqrt{\pi t}}\cdot\frac{\beta^2(x-\xi)^2}{t^2}=\mathcal{D}\Big[\frac{\beta}{\sqrt{\pi t}}\cdot\frac{4\beta^2}{t^2}(x-\xi)^2-\frac{\beta}{\sqrt{\pi t}}\,\frac{2\beta^2}{t}\Big]$$

$$-\frac{1}{2t}+\frac{\beta^2(x-\xi)^2}{t^2}=\mathcal{D}\Big[\frac{4\beta^4}{t^2}(x-\xi)^2-\frac{2\beta^2}{t}\Big]$$

$$-t+2\beta^2(x-\xi)^2=\mathcal{D}\big[8\beta^4(x-\xi)^2-4\beta^2t\big]$$

$$\mathcal{D}=\frac{-t+2\beta^2(x-\xi)^2}{8\beta^4(x-\xi)^2-4\beta^2t}=\frac{1}{4\beta^2}\cdot\frac{-t+2\beta^2(x-\xi)^2}{-t+2\beta(x-\xi)^2}$$

czyli $\mathcal{D}=\frac{1}{4\beta^2}$

$$\frac{\partial f}{\partial t}=\frac{1}{4\beta^2}\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$$

Rozmiary drobin n° 6

a) Metoda Loschmidta

Jeżeli zgęszczamy gaz, to początkowo wielka jego ściśliwość coraz bardziej maleje w miarę, jak zgęszczanie dalej postępuje. Podobnie przy obniżaniu temperatury cieczy objętość jej maleje, gęstość wzrasta, nie w nieskończoność jednak, bo w miarę obniżania coraz bardziej temperatury, gęstość cieczy coraz mniej zmienia się. To zgęszczanie nie można jednak doprowadzić tak daleko, aż objętość cieczy będzie niewiele różnić od tej, którą drobiny cieczy zajmują t.z. tak daleko, aby drobiny cieczy stykały się ze sobą. Między drobinami będzie przestrzeń pusta, tak, że stosunek objętości całkowitej do tej, którą zajmują drobiny wynosi mniej więcej $\frac{3}{2}$.

Jeżeli promień drobiny wynosi

$\frac{\sigma}{2}$, to przestrzeń zajęta przez n_0 drobin w 1 cm³ będzie $n_0 \frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sigma}{2}\right)^3$, zaś objętość całkowita 1 cm³ cieczy np. wody będzie = 1

więc: $n_0 \frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 \cdot \frac{3}{2} = 1$

n_0 oznacza ilość drobin w 1 cm³ wody.

Jeżeli teraz n oznacza liczbę drobin gazu (w powietrzu), którego gęstość wynosi: 0·0013, to:

$$n : n_0 = 0{\cdot}0013 : 1$$

$$n = 0{\cdot}0013 \cdot n_0 = 0{\cdot}0013 \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{3}{4} \cdot \frac{8}{\sigma^3 \pi} =$$

$$0{\cdot}0013 \frac{4}{\sigma^3\pi} = \frac{0{\cdot}005}{\pi\sigma^3}$$

więc $n = \frac{0{\cdot}005}{\pi\sigma^3}$

Weźmy do pomocy wzór: $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi n \sigma^2}$

mamy dwa równania:

$$n\pi\sigma^3 = 0{\cdot}005 \qquad (a)$$

$$n\pi\sigma^2 = \frac{1}{\lambda\sqrt{2}} \qquad (b)$$

$$\sigma = 0{\cdot}005\,\lambda.\sqrt{2}.$$

λ dla powietrza $= 0{\cdot}8 . 10^{-5}$ cm.

$\sigma = 0{\cdot}005 \cdot 0{\cdot}8 \cdot 10^{-5} \sqrt{2}\ \mathrm{cm}$

$\sigma = 6 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{cm}$

$$n = \frac{1}{\lambda\sqrt{2}\,\pi\,\sigma^2} = \frac{1}{1{\cdot}2 \cdot 10^{-5} \cdot 3 \cdot 36 \cdot 10^{-16}}$$

$\lambda\sqrt{2} = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$
$\pi = 3$
$\sigma = 6 \cdot 10^{-8}$

$$\underline{n = 10^{19}}$$

Oznaczymy w równaniu (a) $n\sigma^3 = \beta$, w (b) zaś $n\sigma^2 = \alpha$ to:

$$\frac{\alpha^3}{\beta^2} = \frac{n^3\sigma^6}{n^2\sigma^6} = n$$

$n = \frac{\alpha^3}{\beta^2}$, jeżeli przeto w α popełnimy błąd, to wystąpi on w „n" w potędze trzeciej, podobnie błąd w β wystąpi w potędze drugiej, to zaś wpłynie bardzo na wynik n.

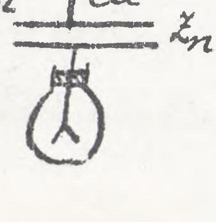
2) Już Faraday próbował dojść do granicy podzielności materyi. On otrzymał warstewkę złota grubości $5 \cdot 10^{-7}$ cm. Zaś jak Plateau i Johncke otrzyma-

li bańki mydlane grubości 5.10^{-6} cm, Fischer zaś osiągnął 5.10^{-7} cm grubość warstwy oliwy i kwasu siarkowego na szkle. Wielkości te rzędu 10^{-6} są górną granicą dla rozmiarów drobin.

3) Kelwin obliczył rozmiary drobin w sposób teoretyczny na podstawie zjawiska elektryczności zetknięcia (Kontaktelektrizität).

Jeżeli zetkniemy cynk (Zn) z miedzią (Cu) powstanie różnica potencyałów V. Gdy Cu oddzielimy od Zn, wówczas ładunek elektryczny rozchodzi się po elektroskopie, złączonym z Zn. (fig 42). Ładunek ten

fig: 42



$E = \frac{V}{\delta}$ jest znaczny dla małych δ (odległość Zn i Cu)

V przedstawia pewien zapas energii elektrycznej, którą Kelvin porównuje z energią spalenia różnych materyałów i dostaje wielkości $10^2 — 10^3$ cal. gr. na 1 gr. materyału. Jeżeli utworzymy cały stos tych Zn i Cu, wówczas każda powierzchnia odgraniczająca pojedyncze płyty Zn i Cu posiada ten zapas energii, ~~stosu~~ więc zapas energii stosu będzie powiększony w stosunku do powierzchni tych płyt i odwrotnie do ich grubości, bo im cieńsze są te płyty, tem więcej ich jest w stosie danym, tem większa powierzchnia ich, a więc i zapas energii.

Gdyby ilość tych płyt w stosie rosła a więc grubość malała, to energia elektryczna rosłaby. Ponieważ energia

elektryczna nie może wzrość w ∞, przeto grubość płyt może maleć tylko do pewnej granicy.

Na tej podstawie obliczył Kelwin minimum grubości δ, czyli rozmiary drobin i otrzymał wielkość rzędu 10^{-8} cm.

4/ Metoda prężności pary nasyconej.

Jeżeli weźmiemy pod uwagę kroplę cieczy i płaską powierzchnię cieczy, to prężność pary w otoczeniu kropli jest mniejsza, niż nad powierzchnią płaską, bo w pierwszym razie napięcie włoskowate przeszkadza parowaniu. Różnicę prężności nad płaską powierzchnią i nad kroplą nazwijmy p

$$p = P - \alpha \cdot \frac{\delta}{d \cdot r}$$, gdzie P = prężność nad powierzchnią płaską, α = stała włoskowatości;

δ = gęstość pary, d = gęstość cieczy, r = promień kropli.—
Im mniejsze r, tem większy dodatek prężności pary pochodzący ze zjawiska włoskowatości. Najmniejszy możliwy promień kulki będzie wtedy, gdy $p = 0$, bo wtedy całkowite ciśnienie (P) pary jest spowodowane zjawiskiem włoskowatości.— To r określi więc nam rozmiary drobin.

$$P = \frac{\alpha\delta}{d\,r} \quad ; \quad r = \frac{\alpha\delta}{P.d}$$

np. dla wody $\alpha = 80$, $d = 1$ $P = 10^6$ (norm. ciśn.)

$$\delta = 0{\cdot}006$$

$$r = \frac{80 . 0{\cdot}001 . 0{\cdot}6}{10^6} = 10^{-8}\,cm$$

V. Metoda Jägera

Jeżeli krople cieczy spadają na powierzchnię jakąś płaską i tłustą,

więc niezwilżająca się, wówczas rozpryskają się na mniejsze kropelki. Przytem roz-pryskiwaniu się powiększa się powierzchnia pierwotnych kropel, zostaje więc wykonana praca przeciw siłom włoskowatości, które starają się zmniejszyć jak najbardziej powierzchnię danych kropel.

Praca ta zostaje wykonana kosztem energii kinetycznej upadającej kropli; tak, że energia kinetyczna kropel powstałych jest mniejsza niż upadającej. Te mniejsze kropelki mogą się dalej rozdzielić i będą się tak długo rozdzielały, dopóki zapas energii kinetycznej będzie większy niż siły włoskowate i jest więc granica rozdziału materyi i z tego warunku można

minimalny promień obliczyć.
Według Jägera $r = 5 \cdot 10^{-8}$ cm.

VI. Stała b z równania Van der Walsa równa się poczwórnej objętości zajętej przez drobiny:

$$b = 4 \cdot \frac{4}{3} \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 \pi \cdot n$$

$$b = \frac{2}{3} \sigma^3 \pi n$$

Tę stałą b możemy obliczyć przez obserwację objętości, zajmowanej przez gaz w punkcie krytycznym, mianowicie:

$$b = \frac{v_k}{3}$$ dla powietrza $b = 0{,}00387$

Porównując następnie powyższe równanie z wzorem na λ, otrzymujemy σ

$$b = \frac{3}{2} \pi \sigma^3 n$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\, n \pi \sigma^2}, \quad \sigma = \frac{b \lambda 3 \sqrt{2}}{2}$$

Dla powietrza $\sigma = 5 \cdot 10^{-8}$ cm
" CO_2 $\sigma = 8 \cdot 10^{-8}$ "
" H_2 $\sigma = 88 \cdot 10^{-8}$ "

VII Metoda elektryczna.

Według teoryi Clausiusa i Mosso. tiego przewodzące kulki w zupełnem vacuum rozmieszczone stanowią środek, którego stała dielektryczności K związana jest z g, rzeczywistą objętością kulek w 1 cm objętości równaniem:

$$k = \frac{1+2g}{1-g} \quad \text{stąd} \quad g = \frac{k-1}{k+2}$$

Clausius wnosił, że to g niezależy od objętości dielektryka (gazu), co rzeczywiście się sprawdza. Przez porównanie tej wielkości z wzorem $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot n \cdot \pi \sigma^2}$ otrzymujemy σ, które wynosi:

według Dorna:

dla powietrza	$\sigma = 1{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$ cm	
" H_2	$\sigma = 1{\cdot}4 \cdot 10^{-8}$ "	
" CH_4	$\sigma = 2{\cdot}3 \cdot 10^{-8}$ "	
" H_2SO_4	$\sigma = 6{\cdot}9 \cdot 10^{-8}$ "	

Wyniki te nie mają jednak znaczenia, bo założenie, że drobiny gazu są kulkami przewodzącemi, jest mylne.

Jeżeli bowiem zanurzymy dwie płyty o potencyałach V i 0 i założymy, że kulki są przewodzące, a więc ruch ich stanowić będzie elektryczny prąd, to otrzymamy na przewodnictwo elektryczne (k') wartość bardzo wielką.

Pojemność drobiny t.j. promień $= \frac{\sigma}{2}$, różnica potencyałów V, więc ładunek jednej drobiny wynosi $\frac{\sigma}{2}V$. Pytamy o ilość elektryczności transportowanej w 1 sek. przez 1 cm^2?

Ilość właściwości $G(z)$ transportowanej przez drobiny w 1 sek przez 1 cm^2 wynosi jak wiemy: $\frac{ncl}{3}\frac{\partial G}{\partial z}$

$\frac{\sigma}{2} \cdot V = Q$, więc prąd $J = \frac{nch}{3} \cdot \frac{\sigma}{2} \cdot \frac{\partial V}{\partial z}$.

Według prawa Ohma $J = k' \frac{\partial V}{\partial z}$

k' = przewodnictwo elektryczne.

$\frac{cn.mh}{3} = \mu$, $k' = \frac{\mu\sigma}{2m}$

dla powietrza: w $1 cm^3$ jest: $n = 4.10^{19}$ drobin, ponse-wai zaś $nm = \varrho$, więc masa jednej drobiny będzie:

$$\frac{\varrho \text{ powietrza}}{4.10^{19}} = m = 3.10^{-23}$$

$\sigma = 4.10^{-8}$ $\mu = 0{\cdot}0017$.

$$k' = \frac{0{\cdot}0017 . 4.10^{-8}}{2.3.10^{-23}} = \frac{0{\cdot}0017}{6} . 10^{15} = 0{\cdot}001.10^{15} = 10^{12} (es)$$

(es) = jednostka elektrostatyczna

(em) = " elektromagnetyczna

$$1 es = \frac{1}{3.10^{10}} (em) = \frac{1}{3.10^{9}} \text{ Amperów}$$

więc $k' = 10^{12} (es) = \frac{10}{3} . 10 (em) = 30 (em) = 300$ Amperów

Więc przewodnictwo wypada z założenia przewodzących kulek zbyt wielkie, widocznie założenie nie jest błędne.

Według Maxwella $K = n^2$, gdzie

n jest współczynnik załamania danego ośrodka. Jeżeli obliczymy $g = \frac{n^2-1}{n^2+2}$, i dołączymy warunek $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\, n \pi \sigma^2}$ otrzymać powinniśmy te same liczby na σ

VIII Metody optyczne

Możemy rozmiary drobin obliczyć przy znajomości granicy widzialności cząstek materyi.

Według Helmholtza nie można widzieć poniżej granicy 2.10^{-4} cm t.j. około pół długości fali światła: [$\lambda = 400.10^{-6}$ cm dla barwy fiołkowej). Według Sigmonda i Seidehoffa można wyraźnie widzieć drobiny o mniejszych rozmiarach (mianowicie 10^{-6}) niż twierdził Helmholtz, ale struktury nie można rozpoznać. Jeżeli np. szkło, zawierające drobne cząsteczki złota, oświetlamy i

obserwujemy na ciemnem tle, wówczas możemy obliczyć dokładnie ilość cząsteczek, które przedstawiają się, jako jasne pomazane plamy. Z ilości tych drobin i masy złota w szkle (masę tę obliczyć można drogą chemiczną) otrzymujemy rozmiary drobin.

<u>Metoda Rayleigha.</u>

Niebieską barwę nieba tłumaczy Rayleigh jako barwę ośrodka mętnego. Takim ośrodkiem jest np. mleko wskutek drobnych kropelek tłuszczu. Ośrodek mętny, obserwowany na tle ciemnem wydaje się niebieski, na jasnem zaś czerwony. Barwa ta powstaje wskutek uginania światła na owych kroplach. Jeżeli te kropelki mają rozmiary równe

lub mniejsze od długości fal świetlnych, następuje rozproszenie światła. Krótkie fale, a więc niebieskie wskutek ugięcia rozpraszają się na boki; dłuższe zaś przechodzą przez ośrodek.

Wskutek tego ośrodek będzie tem mętniejszy, im krótsze fale na niego padają, wtedy bowiem tem mniejsza ich ilość przechodzi przez ten ośrodek, reszta zostaje absorbowana.

Natężenie światła maleje wskutek absorbcyi w stosunku $J = J_0 e^{-hx}$, gdzie h = współczynnik absorbcyi.
Na h otrzymujemy wzór:

$$h = \frac{32}{3}\pi^3 n T^2 \frac{\varepsilon^2}{\lambda^4}$$ gdzie n = ilość drobin, ε = współczynnik załamania drobin względem ośrodka, λ = długość fal świetlnych, T = obję-

łość drobin.

Wzór ten można napisać także w formie:

$$h = \frac{32}{4n}\,\pi^3 \frac{(\mu-1)^2}{\lambda^4}$$, gdzie μ – współczynnik załamania ośrodka mętnego względem próżni. Jeżeli przyjmiemy, że niebieskość nieba pochodzi od drobin gazu, zawieszonych w próżni, to możemy wzór powyższy stosować do obliczenia ilości drobin n. Trudność polega na obliczeniu h, bo najlżejsze zachmurzenie nieba powoduje zmianę tego h. Rayleigh wnosił, że $n > 7.10^{18}$, więc bardzo bliskie wartości przyjmowanej obecnie za dokładną: $n = 4.10^{19}$. —

Łącząc wzór na h ze wzorem $l = \frac{1}{\sqrt{2}\, n \pi \sigma^2}$ otrzymujemy σ.

IX Metoda przewodnictwa elektrolitów

Ładunek jednego jonu wodoru

wędrującego podczas elektrolizy wynosi:

$$e = 3.10^{-10} (es)$$

W polu elektrycznem o natężeniu $\mathcal{E}$ doznaje jon działania siły: $e\mathcal{E}$. Prędkość nabyta przez jony musi się równoważyć z siłą elektryczną i siłą tarcia, którego jony doznają w danym środku. To tarcie w porównaniu z ilością transportowanej substancyi jest tem większe, im mniejsze rozmiary jonów. Więc można na tej podstawie obliczyć rozmiary drobin.

X. Teorya elektronów:

Metodą mgły t.j. kondensacyi pary wodnej na elektronach obliczono ładunek e, który według Thomsona wynosi:

$e = 3{\cdot}4.10^{-10} (es)$, według Tornsend'a $e = 3{\cdot}1.10^{-10} (es)$

więc przeciętnie $e = 3{\cdot}2.10^{-10} (es)$

Wiemy dalej, że 1gr. pierwiastka jednowartościowego np wodoru transportuje: 96540 Coulumbów, czyli 9654 (em) = $9654.3.10^{10}$ (es)

$v.\varrho = m$ ilość gramów, biorąc $v = 1cm^3$

$\varrho_{H_2} = 0{\cdot}00008952$, $m = 1.\varrho$

więc ładunek transportowany przez jony zawarte w $1cm^3$ wynosi:

$$E_{1cm^3} = 96{\cdot}54.3.10^{10}\varrho = 9654.3.^{10}\,0{\cdot}00008952$$

ale $E_{1cm^3} = Ne$, gdzie N = ilość jonów, czyli atomów więc

$$N = \frac{E_{1cm^3}}{e} = \frac{9654.3.10^{10}.0{\cdot}00008952}{3{\cdot}2.10^{-10}}$$

1. drobina wodoru składa się z dwóch atomów, dzieląc więc N przez 2 otrzymamy n = ilość drobin.

$$n = \frac{9654.3.10^{10}\,8{\cdot}952.10^{-5}}{2.3{\cdot}2.10^{-10}} = 4.10^{19}$$

Ilość drobin wodoru w $1cm^3$ wynosi więc 4.10^{19} – taka sama jest ilość drobin dla jakiegobądź gazu, bo według prawa

Avogadry wszystkie gazy przy tem samem ciśnieniu i tej samej temperaturzy mają tę ilość drobin. Metoda ta jest najlepsza. Racyonalnie byłoby przyjąć $n = 4.10^{19}$ i potem obliczyć rozmiary drobin

Jeans (czytaj Dżins) porównał rezultaty powyższych metod i starał się na tej podstawie poprawić wzory na h, μ, k D

On uwzględnia dążność drobin do zachowania prędkości swej co do wielkości i kierunku. Myśmy bowiem zakładali, że wielkość i kierunek drobin są całkiem niezależne, tymczasem można dowieść, że drobina mająca daną prędkość, przy zderzeniu się zmienia tę prędkość, jednak większe jest

prawdopodobieństwo, że zachowa swój kierunek pierwotny, niż, że nabędzie prędkości przeciwnej. Tę dążność do zachowania prędkości nazywa Jeans persistency. Na podstawie tej poprawki otrzymuje on wzory, które prawdopodobnie są dokładniejsze od poprzednich.

$$\lambda = \frac{1{,}255}{\sqrt{2}\,.\,n\pi\sigma^2}$$

$$\mu = 0{,}35\,.\,\varrho c \lambda$$

$$k = 1{,}6027\, c_v\, \mu$$

$$D = 1{,}34\,.\,\frac{\mu}{\varrho}$$

Na podstawie tych wzorów obliczone różnemi metodami σ i n są zgodne ze sobą.

dla H_2 $\sigma = 2{,}03\,.\,10^{-8}$ cm

" powietrza $\sigma = 2{,}84\,.\,10^{-8}$ "

" Helium $\sigma = 1{,}81\,.\,10^{-8}$ "

dla H_2O $\sigma = 3{\cdot}39 \cdot 10^{-8}$ cm

" Argonu $\sigma = 2{\cdot}79 \cdot 10^{-8}$ "

" CO_2 $\sigma = 3{\cdot}36 \cdot 10^{-8}$ "

" CH_3Cl $\sigma = 4{\cdot}68 \cdot 10^{-8}$ "

" Cl_2 $\sigma = 4{\cdot}11 \cdot 10^{-8}$ "

Rezultaty teoryi kinetycznej niezgadzają się z wynikami teoryi promieniowania.

Planck, który na podstawie teoryi elektromagnetycznej obliczył gęstość promieniowania w widmie ciała idealnie czarnego, otrzymał na nabój elementarny (e) i liczbę n wartości, różne od podanych w metodzie I.

Mianowicie: $e = 4{\cdot}69 \cdot 10^{-10}$

$n = 2{\cdot}76 \cdot 10^{19}$

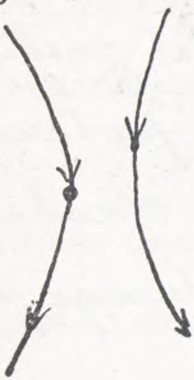
Jednak zdaje się, że teorya Plancka opiera się na chwiejnych podstawach. —

Ściślejszy sposób wyprowadzenia prawa Maxwella dla rozkładu prędkości drobin

Zasadnicze założenie w tym wywodzie Maxwella jest to, że w ruchu systemu drobin gazu, będącego w stanie statycznym, musi się z czasem ustanowić równowaga. Jeżeli temperatura w różnych częściach gazu jest różna, to musi jakaś wielkość (mianowicie entropia) zmieniać się tak długo, aż w gazie ustanowi się stan przeciętnie wyrównany.

Chodzi jeszcze o najważniejszą rzecz w tem rozważaniu, mianowicie o wpływ zderzenia się drobin. Drobiny są, według założenia, punktami materyalnymi i wywierają na siebie siły odpychające,

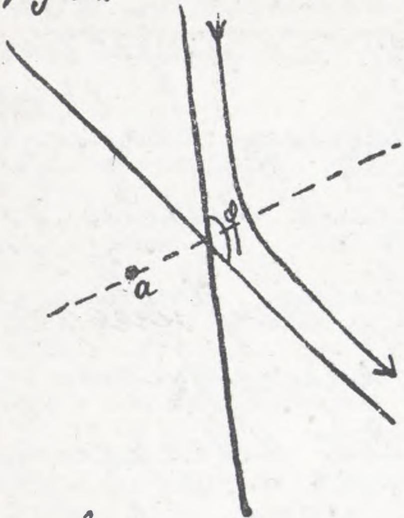
które są funkcyą odstępu. Wskutek tych sił drobiny wychylają się ze swych dróg (fig 43) zaś po upływie pewnego czasu


fig 43

przy dostatecznie dużem oddaleniu wzajemnem drobin, drogi te będą prawie prostolinijne. Skutek zderzenia zależy od względnych prędkości drobin, możemy więc przyjąć, że jedna z tych drobin (a) jest nieruchoma, druga zaś przybliża się do niej z prędkością równą sumie geometrycznej obu składowych prędkości. Drobina ruchoma będzie zakreślać linię krzywą płaską (= (w płaszczyźnie przełożonej przez obie drobiny), oddalając się asymp

tetycznie od nieruchomej drobiny (fig 44)

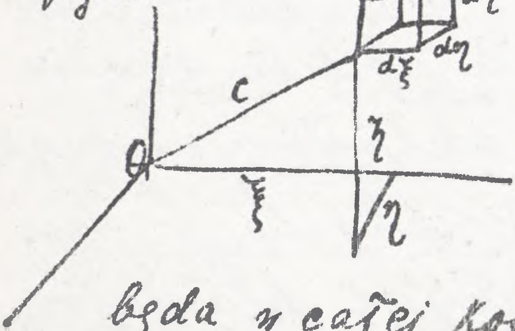
fig 44.



Krzywa ta posiada dwie asymptoty, względem których drobina odpychająca (stała) jest symetrycznie położona. Odchylenie drobiny od poprzedniego kierunku oznacza kąt φ.

Wybierzmy w gazie kostkę elementarną i niech w niej zawiera się

fig: 45



bardzo dużo drobin, mających wszelkie możliwe prędkości. Gęstość i temperatura niech będą w całej kostce (fig 45) jednakowe. Przedstawiając graficznie rozkład prędkości

drobin w danej kostce, musielibyśmy wykreślić nieskończenie wiele prostych z punktu Q – te prosty przedstawiały by nam bezwzględne wartości tych prędkości. Weźmy jedną z tych prostych: $c^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$. Kostka na końcu c wykreślona ma objętość $d\omega = d\xi . d\eta . d\zeta$. Zakładamy, że liczba drobin mająca prędkości w granicach tej kostki jest proporcyonalna do „$d\omega$", czyli prawdopodobieństwo, że drobiny będą miały dane prędkości między ξ, η, ζ i $\xi + d\xi$, $\eta + d\eta$, $\zeta + d\zeta$ będzie: $f(\xi, \eta, \zeta) d\omega$.

Analogicznie prawdopodobieństwo, aby inna drobina miała prędkości w granicach: ξ_1, η_1, ζ_1, i $\xi_1 + d\xi_1$, $\eta_1 + d\eta_1$, $\zeta_1 + d\zeta_1$ wynosi $f(\xi_1 \eta_1 \zeta_1) d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1$, gdzie

$d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1 = d\omega_1$.

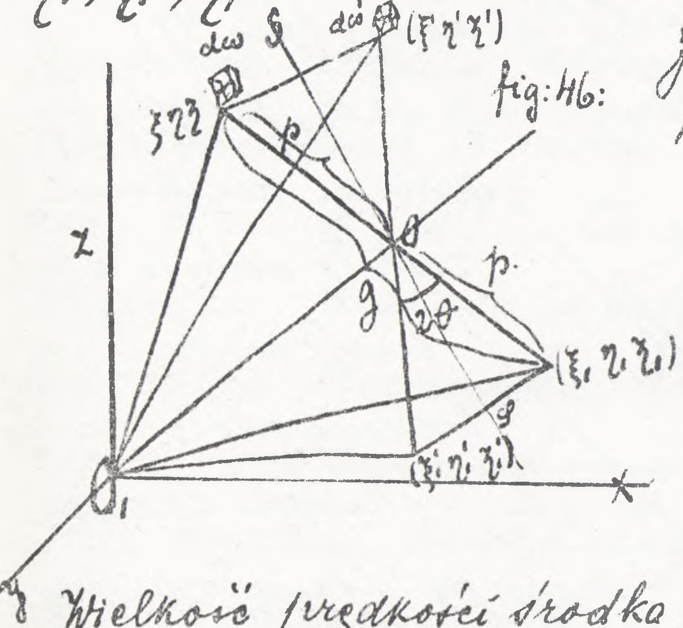
Prawdopodobieństwo, aby z dwóch drobin, które bierzemy pod uwagę, jedna miała prędkość w granicach elementu $d\omega$; drugą zaś w $d\omega_1$, jest:

$$f(\xi, \eta, \zeta)\, f(\xi_1, \eta_1, \zeta_1)\, d\omega . d\omega_1$$

To prawdopodobieństwo odpowiada również liczbie par drobin, mających tak określone prędkości. Pewna część z tych drobin spotyka się w jednostce czasu ze sobą, zmieniając swe prędkości poprzednie na inne pod względem wielkości i kierunku. Prędkości zmieniają się więc wskutek kolizyi wzajemnych drobin. Ubytek więc drobin, posiadających przed zderzeniem daną prędkość ξ, η, ζ otrzymamy, jeżeli

obliczymy wszystkie kolizye drobin tego rodzaju ze wszystkiemi innemi drobinami.

Przedstawimy sobie graficznie proces kolizyi drobin o prędkościach ξ, η, ζ i ξ_1, η_1, ζ_1 z innemi drobinami (fig 46)



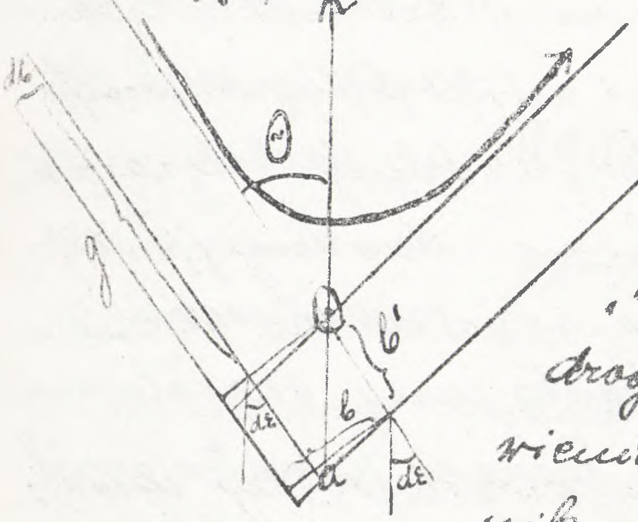
Jeżeli mówimy o skutku kolizyi, to musimy brać pod uwagę względny ruch jednej drobiny względem drugiej t. z. prędkość względną g.

Wielkość prędkości środka masy określa nam z tym razie prosta łącząca początek współrzędnych ze środkiem prostej g. Więc względna prędkość drobin obu względem

środka masy O wynosi $p = p_1 = \frac{g}{2}$.

Weźmy pod uwagę względny ruch drobin względem siebie. Od pozycyi ich w przestrzeni zależy efekt spotkania. Siła, jaką jedna drobina na drugą wywiera jest centralna, więc ruch drobiny jest symetryczny (odwracalny) (fig 47.)
Rzecz przedstawia się tak, jakgdyby drobina ruchoma została odbita w punkcie O na kuli, wykreślonej około punktu „a", wskutek czego droga jej doznała zakrzywienia o kąt 2Θ. Wynikiem tej kolizyi jest

fig 47:



zmiana prędkości ξ, η, ζ na prędkości $\xi' \eta' \zeta'$ (porówn fig 46).

Ten kąt Θ można obliczyć na podstawie praw mechaniki. Jeżeli siła odpychająca jest: $f = \frac{K}{r^n}$, to według mechaniki otrzymujemy wzór na kąt Θ:

$$\Theta = \int_0^{\infty} \frac{d\varrho}{\sqrt{1-\varrho^2-\frac{2}{n}\left(\frac{\varrho}{\alpha}\right)^n}}$$

, gdzie ϱ jest zmienna według której całkujemy, n = wykładnik z wzoru na siłę f. zaś $\alpha = b\cdot\left(\frac{g^2}{K}\right)^{\frac{1}{n}}$, tu g oznacza prędkość względną, k = stała z siły odpychania f, b = odstęp kierunku drobiny zbliżającej się od nieruchomej drobiny (fig 47). Więc według powyższego wzoru można kąt Θ obliczyć.

Uważamy dwie drobiny mające prędkości c i c_1, posiadają orjentację względną, którą określa

nam wielkość b. Rozpatrujemy więc drobi-
ny te, którym odpowiada położenie między
b i b+db. Wykreślmy w tym celu walec
około g jako osi o długości g. Obok wiel-
kości g i b musi być dany kąt ε nachyle-
nia płaszczyzny w której poruszają się drob-
bina do płaszczyzny tablicy.-

Objętość walca będzie: $g \cdot b \cdot db \cdot d\varepsilon$ (fig. 48).

fig 48 $b\,d\varepsilon$



g = wysokość walca, gdy ilość drobin w $1\,cm^3$ jest n, to w całym walcu będzie ich:

$g\,b.\,db.\,n.$

Liczba zderzeń w 1 sek par drobin tego rodzaju, że mają one prędkości $\xi\,\eta\,\zeta,\ \xi_1\,\eta_1\,\zeta_1$, zaś przez zderzenie zmieniają je na inne, wynosi: $f(\xi,\eta,\zeta)\cdot f_1(\xi_1\,\eta_1\,\zeta_1)\,d\omega\,d\omega_1\,n\,g\,b\,db\,d\varepsilon$

Iloczyn bowiem $f.f_1 d\omega d\omega_1$ przedstawia jak wyżej powiedzieliśmy liczbę par drobin, mających prędkości c i c_1, z tych zaś par drobin tylko ten procent koliduje ze sobą, który wpada w uważany walec elementarny: $bg\, db\, dt\, n$.

Wykreślmy kierunek osi symetryi OS ruchu uważanych drobin i rzućmy na tę oś prędkości względne drobin względem środka masy (patrz fig 46.).

Przy zderzeniu nie zmienią się składowe prostopadłe do OS i otrzymamy ruch o 2θ odchylony od pierwotnego. Jeżeli połączymy początek współrzędnych z końcem prędkości względnych, mamy prędkość po zderzeniu (fig 46.).—

Jeżeli teraz wszystkie drobiny z $d\omega$, wez. miemy w wszystkich kombinacyach. db i dz i zcałkujemy, otrzymamy ilość zderzeń drobin o prędkości c z innemi drobinami na sekundę. Ta ilość zderzeń określa ubytek drobin posiadających prędkość c. Liczba drobin o takiej prędkości jest $f\,d\omega$, a ubytek tej liczby podczas jednostki czasu wynosi:

$$-\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_1 d\omega = n \iint f \cdot f_1 \, d\omega \, d\omega_1 \, b \, db \, g \, dz$$

Prócz uważanych są jeszcze tego rodzaju zderzenia, że drobiny posiadające prędkości inne $\xi' \eta' \zeta'$, zaś przy zderzeniu się otrzymują prędkość $\xi \eta \zeta$, są to więc zderzenia przeciwnego porządku do poprzednich i wyrażają przy.

bytek ilości drobin, posiadających prędkość c.

więc $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_2 d\omega = n \iint f(\xi' \eta' \zeta') f_1(\xi_1' \eta_1' \zeta_1') d\omega' d\omega_1' b' g' db' d\varepsilon'$

Różnica $d\omega \left\{ \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_2 - \left[-\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_1\right] \right\} = \frac{\partial f}{\partial t} d\omega$ przedstawia nadmiar przybytku ponad ubytek drobin o prędkości c.

$$\frac{\partial f}{\partial t} d\omega = n \iint f' f_1' b' g' db' d\varepsilon' d\omega' d\omega_1' - n \iint f f_1 b g db d\varepsilon d\omega d\omega_1$$

Ponieważ ruch jest zupełnie symetryczny, jedna część krzywej jest jakby odbiciem drugiej w zwierciadle, więc: $d\omega = d\omega'$; $d\omega_1 = d\omega_1'$

$g = g'$; $b = b'$; $\varepsilon = \varepsilon'$

$$\frac{\partial f}{\partial t} d\omega = n \iint [f' f_1' - f f_1] \, b \, db \, g \, d\varepsilon \, d\omega \, d\omega_1$$

Łatwo teraz wykazać, że jeżeli raz istnieje rozkład prędkości według Maxwella, to musi on ciągle trwać. —

według Maxwella mamy:

$$f(\xi\eta\zeta)d\omega = A e^{-\frac{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}{\alpha^2}} d\omega$$

$$f_1(\xi_1\eta_1\zeta_1)d\omega_1 = A e^{-\frac{\xi_1^2+\eta_1^2+\zeta_1^2}{\alpha^2}} d\omega_1$$

$$(\alpha)\quad f f_1 d\omega d\omega_1 = A^2 e^{-\frac{\xi^2+\eta^2+\zeta^2+\xi_1^2+\eta_1^2+\zeta_1^2}{\alpha^2}} . d\omega . d\omega_1$$

analogicznie:

$$(\beta)\quad f' f_1' d\omega d\omega_1 = A^2 e^{-\frac{\xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2+\xi_1'^2+\eta_1'^2+\zeta_1'^2}{\alpha^2}} d\omega . d\omega_1$$

W wyrażeniach $(\alpha)(\beta)$ występują w wykładniku sumy kwadratów prędkości przed zderzeniem, które, jak wiemy są w związku z energią kinetyczną przed i po zderzeniu.

Ponieważ stosuje się tu prawo zachowania energii, więc energia kinetyczna po zderzeniu musi być równa energii przed zderzeniem, czyli:

$$\xi^2+\eta^2+\zeta^2+\xi_1^2+\eta_1^2+\zeta_1^2 = \xi'^2+\eta'^2+\zeta'^2+\xi_1'^2+\eta_1'^2+\zeta_1'^2$$

W czasie spotkania żadna praca zewnętrzna nie zostaje wykonana.
Jeżeli więc prawo Maxwella jest ważne, musi być $ff' - f_1 f_1' = 0$, czyli $\frac{dH}{dt} = 0$.
Otóż jeżeli istnieje rozkład prędkości według Maxwella, to istnieje rozkład niezmienny z czasem, czyli istnieje równowaga termodynamiczna.

Przez to jednak nie wykazano jeszcze, że naodwrót równowaga termodynamiczna wymaga stosowania się do prawa Maxwella dla rozkładu prędkości i że nie mogą istnieć inne rozkłady.

W tym wypadku chodzi o wyszukanie warunku, który musi być spełniony, aby rozkład prędkości systemu był niezmienny z czasem

To jest możliwe oczywiście tylko wtedy, jeżeli prawdopodobieństwo prędkości danej drobiny nie zmienia się wskutek zderzeń, więc jeżeli liczba zderzeń drobin jednej kategoryi (t. z opisanej w §22) z innemi zostaje skompensowana przez liczbę zderzeń przeciwnego rodzaju (t. j. zderzeń, które wytwarzają daną prędkość)

Boltzmann przeprowadził rozwiązanie tyczące tej kwestyi przy pomocy funkcyi H. Funkcyę tę określa on jako przeciętny logarytm funkcyi f, czyli sumę iloczynów f i log f branych dla wszystkich możliwych prędkości:

$$H = \int_{-\infty}^{\infty} f \log f \, d\omega$$

Weźmy pochodną H według czasu:

$$\frac{dH}{dt} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f}{\partial t} \log f\, dw + \int_{-\infty}^{+\infty} f \cdot \frac{\frac{\partial f}{\partial t}}{f}\, dw =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f}{\partial t} \log f\, dw + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f}{\partial t}\, dw$$

ale: $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f}{\partial t}\, dw = \frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{+\infty} f\, dw$

$\int_{-\infty}^{+\infty} f\, dw = 1$, bo to jest suma prawdopodobieństw dla wszystkich możliwych prędkości, więc pewność.

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{+\infty} f\, dw = 0$$

$$\frac{dH}{dt} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f}{\partial t} \log f\, dw$$

$\frac{\partial f}{\partial t} dw$ oznacza przybytek ilości drobin, mających prędkość $\xi\, \eta\, \zeta$, przybytek ten wynosi:

$$\frac{\partial f}{\partial t} d\omega = \int_{d\omega_1} [f'f_1' - ff_1]\, d\omega\, d\omega_1\, g\, b\, db\, d\varepsilon$$

całka brana według $d\omega_1$, db, $d\varepsilon$

1) $$\frac{dH}{dt} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f}{\partial t} \lg f\, d\omega =$$

$$= \iint_{d\omega\, d\omega_1} [f'f_1' - ff_1]\, g\, db\, d\varepsilon\, d\omega\, d\omega_1 \lg f\; b$$

całkujemy według $d\omega_1$, $d\omega$ $d\varepsilon$ db

Boltzmann rozumuje następnie tak: funkcye f, f_1, f', f_1' są równouprawnione, obojętne bowiem jest, która z nich oznacza prawdopodobieństwo dla danego rodzaju drobin, pojedyncze wartości c nie wchodzą w rachubę, bo całkujemy w granicach $-\infty \ldots +\infty$. Można więc pomieniać ze sobą funkcye i zamiast $\lg f$ wziąć $\lg f_1$:

2) $\frac{dH}{dt} = \iint [f'f'_1 - ff_1] \log f_1 \, d\omega \, d\omega_1 \, d\varepsilon \, g \, db \, b$

Dodając równania 1) i 2) mamy:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \iint [f'f'_1 - ff_1][\lg f + \lg f_1] \, d\omega \, d\omega_1 \, d\varepsilon \, g \, db \, b$$

3) $\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \iint [f'f'_1 - ff_1] \lg ff_1 \, d\omega \, d\omega_1 \, d\varepsilon \, g \, db \, b$

Uwzględniając teraz zderzenia przeciwnego rodzaju, a więc takie, że z prędkości $\xi'_1 \; \eta'_1 \; \zeta'_1 \; \xi' \; \eta' \; \zeta'$ powstają uważane prędkości $\xi \; \eta \; \zeta, \; \xi_1 \; \eta_1 \; \zeta_1$ otrzymujemy przez zamianę kreskowanych funkcji z niekreskowanemi:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \iint [ff_1 - f'f'_1] \lg f'f'_1 \, d\omega' \, d\omega'_1 \, d\varepsilon' \, g' \, db' \, b'$$

$d\omega = d\omega' \quad d\omega'_1 = d\omega_1 \quad g' = g \quad b' = b \quad \varepsilon' = \varepsilon$

4) $\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{2} \iint [f'f'_1 - ff_1] \lg f'f'_1 \, d\omega \, d\omega_1 \, d\varepsilon \, g \, b \, db$

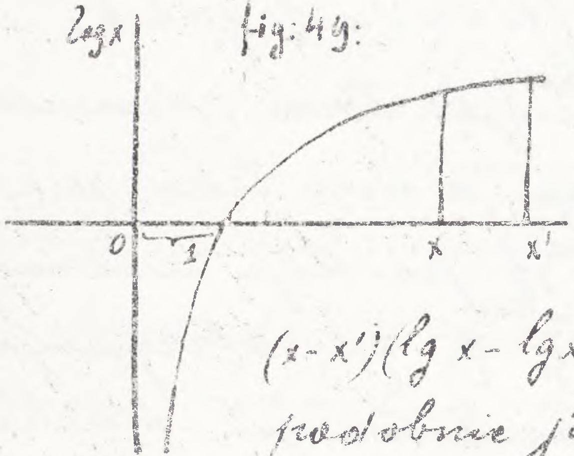
Dodajemy 3 i 4

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4} \iint [f'f'_1 - ff_1][\lg ff_1 - \lg f'f'_1] \, d\omega \, d\omega_1 \, b \, g \, db \, d\varepsilon$$

dla skrócenia oznaczmy $f f_1 = z$, $f' f_1' = z'$

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{4}\iint (z-z')(\lg z - \lg z')\, d\omega\, d\omega_1\, b\, g\, db\, d\varepsilon$$

Przedstawmy sobie graficznie krzywą logarytmiczną (fig: 49). Czynnik $z-z'$



ma ten sam znak, co $\lg z - \lg z'$, tak dla $z > z'$, jak dla $z < z'$.

Więc wyrażenia:

$(z-z')(\lg z - \lg z')$ są stale dodatnie, podobnie jak i suma ich. Stąd wynika że $\frac{dH}{dt}$ jest odjemne, albo conajwyżej $= 0$

$$\frac{dH}{dt} \leq 0$$

czyli funkcya H dąży do minimum, którego przekroczyć nie może. Gdy H ma minimum, wtedy system drobin osiąga stan niezmienny z czasem, ponie

zaś stan taki jest jeden tylko, a prawo Maxwella dla rozkładu drobin czyni mu zadość, stąd wniosek, że prawo Maxwella jest koniecznym warunkiem, który musi być spełniony, aby rozkład prędkości systemu był niezmienny z czasem.

Funkcya H ma bowiem minimum, więc stałą wartość, tylko wtedy, gdy dla wszystkich zderzeń drobin spełnia się równanie:

$$f f_1 - f' f_1' = 0 \quad \text{bo wtedy} \quad \frac{dH}{dt} = 0$$

$$H = \text{const.}$$

Widzieliśmy jednak przy wywodzie prawa Maxwella, że jeżeli prawo Maxwella ma być ważne, musi być $f f_1 - f' f_1' = 0$

Widzimy więc, że gdy H maleje, roz-

kład prędkości koniecznie musi się zbli-
żać coraz bardziej do prawa Maxwella.
Najprawdopodobniejszy system będzie
dla H minimum, przyczem rozkład pręd-
kości będzie ściśle odpowiadał prawu
Maxwella.

Ścisła analogia istnieje między
H i S entropią systemu izolowanego.
Jeżeli położymy $S = -H$ albo $S = A - H$,
gdzie A jest jakąś stałą wielkością, to
widzimy, że warunek $\frac{dH}{dt} \leqq 0$ jest równo-
znaczne warunkiem $\frac{dS}{dt} \geqq 0$.

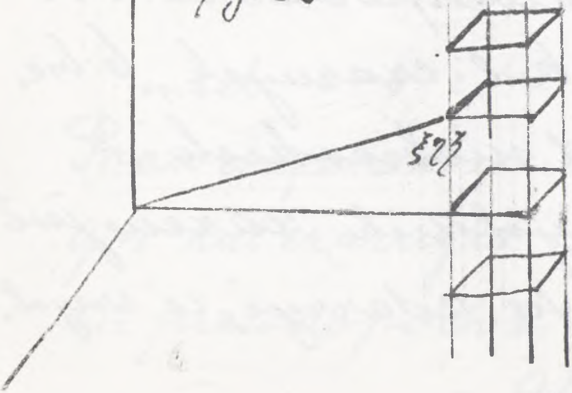
Według Boltzmanna i Lorentza
funkcya H pozostaje w ścisłym związ-
ku z entropią S $(H = -S)$.

Nim wyprowadzimy związek $H = -S$
pokażemy, że funkcya H określa

prawdopodobieństwo rozkładu prędkości drobin.

Wyobraźmy sobie w danej chwili układ drobin wraz z ich prędkościami odpowiedniemi przedstawiony graficznie. System ten jest pod względem prędkości nieregularnie ułożony. Podzielmy całą przestrzeń gazu na komórki kostkowe, komórki te ułóżmy w szereg i z całego systemu wyjęte po kolei drobiny rzucajmy do komóreczek, które odpowiadają prędkościom wyjętych drobin. Rodzaj wyjętej przez nas drobiny zależy od przypadku. Może się zdarzyć, że wszystkie wyjęte drobiny (fig 50) będą

Fig: 50



przynależy do jednej komórki to zna-
czy będą posiadały tę samą prędkość
pod względem wielkości i kierunku
Ten jednak wypadek jest bardzo
mało prawdopodobny. Najprawdo-
podobniej przypadnie na każdą ko-
mórkę kilka drobin. —

Dla łatwiejszego zrozumienia weź-
my przykład. Mamy z urnie równe
wiele kul białych, czarnych, żółtych
czerwonych i.t.d i to w takiej ilości, że
wyjęcie jednej z nich nie sprawia różni-
cy. Pytamy o prawdopodobieństwo
wyciągnięcia a kul czarnych, b bia-
łych, c żółtych, d niebieskich. —
Ciągnień wszystkich razem jest
a+b+c+d. Może się zdarzyć, że wszyst-

kie czarne wyciągniemy. Prawdopodobniejsze jest, że wyciągniemy równą ilość białych i czarnych, najprawdopodobniejsze zaś, że wszystkie cztery pochodzą z kul:

Wyciągnięte kule możemy ułożyć według barwy w następujące kombinacye.

(A.)

czarna$_1$	cz$_2$	cz$_3$	cz$_4$	cz$_5$	cz$_6$	(a+b+c+d = kul czarnych)
biała$_0$	cz$_1$	cz$_2$	cz$_3$	cz$_4$	cz$_5$	
cz	b	cz	cz	cz	cz	
cz	cz	b	cz	cz	cz	
cz	cz	cz	b	cz	cz	

niech $a+b+c+d = q$

Prawdopodobieństwo wyciągnięcia $q-1$ kul czarnych a 1. białej jest większe niż prawdopodobieństwo wyciągnięcia

q kul czarnych z tego względu, że liczba kombinacyi a więc wypadków sprzyjających jak to widać z powyższego szeregu (A), z których jest jedna biała a reszta czarnych jest większa niż liczba kombinacyi z samych czarnych.

Sprzyjający wypadek jest każdy wypadek, gdzie jest 1 biała a $(q-1)$ czarnych, i ilość tych sprzyjających wypadków wynosi tyle ile jest permutacyi z liczb $q = a+b+c+d$ a więc $(a+b+c+d)!$ Przytem indywidualność każdej czarnej kuli (t. z. czy to jest cz_1, czy cz_2) jest obojętna. Ilość więc wszystkich permutacyi $(a+b+c+d)!$ należy podzielić przez ilość permutacyi z czarnych liczb, których jest $a!$ – Podobnie dla liczby b, c i. t.

Więc $\frac{(a+b+c+d)!}{a!\,b!\,c!\,d!}$ oznacza liczbę permutacyi przy których uwzględniono rodzaj barwy z pominięciem indywidualności każdej kuli. Ta liczba permutacyi wskazuje, ile razy prawdopodobieństwo wyciągnięcia kombinacyi: a - czarnych, b - białych, c - żółtych, d - niebieskich kul, jest większe, niż prawdopodobieństwo kombinacyi, w której wystąpiłyby same czarne kule w ilości a+b+c+d

Jeżeli teraz wszystkich drobin w 1cm³ branych pod uwagę jest $n = n_1 + n_2 + \dots + n_n$, gdzie n_s oznacza ilość drobin mających prędkości $\xi_s\ \eta_s\ \zeta_s$, to prawdopodobieństwo W, że rozkład drobin w komórkach będzie taki, iż na pierwszą

wypadnie n_1 drobin, na drugą komórkę n_2 i t.d. będzie w porównaniu z prawdopodobieństwem, że wszystkie drobiny przypadną na 1. komórkę, większe

$$\frac{(n_1+n_2+\dots+n_n)!}{n_1!\,n_2!\,n_3!\dots n_n!}$$ tyle razy!

$$W=\frac{(n_1+n_2+\dots+n_n)}{n_1!\,n_2!\dots n_n!}$$

gdzie $\sum_{s=1}^{n} n_s = n$

Z teoryi funkcyi wiadomo, że $n!=\sqrt{2\pi n}\cdot\left(\frac{n}{e}\right)^n$, jeżeli n jest wielką liczbą.

$$\lg W=\tfrac{1}{2}\lg 2\pi+\tfrac{1}{2}\lg n+n\lg n-n\lg e-$$

$$-\sum_{s=1}^{s=n}\left[\tfrac{1}{2}\lg 2\pi+\tfrac{1}{2}\lg n_s+n_s\lg n_s-n_s\lg e\right]$$

$$\lg W=\tfrac{1}{2}\lg 2\pi+\tfrac{1}{2}\lg n+n\lg n-n-\tfrac{n}{2}\lg 2\pi-\sum_{s=1}^{s=n}\left[\tfrac{1}{2}\lg n_s+n_s\lg n_s-n_s\right]$$

Jeżeli n jest bardzo wielkie, wtedy $\frac{1}{2}\lg n$ można pominąć w porównaniu z $n \lg n$.

Więc:

$$\lg W = \frac{1-n}{2}\lg 2\pi + n\lg n - \sum_{s=1}^{n} n_s \lg n_s - n + \sum_{s=1}^{n} n_s$$

ale $\sum_{s=1}^{n} n_s = n$; więc:

$$\lg W = \frac{1-n}{2}\lg 2\pi + n\lg n - \sum_{s=1}^{n} n_s \lg n_s$$

Układ, dla którego $\lg W$ będzie miał wartość maximalną będzie najbardziej prawdopodobny. Największą zaś wartość osiągnie $\lg W$ wtedy, jeżeli wielkość odjęta $\sum_{s=1}^{n} n_s \lg n_s$ będzie najmniejsza.

Jeżeli komórek będzie nieskończenie wiele (patrz początek tego wywodu), wówczas n przedstawia liczbę drobin, których prędkości zawarte są w kostce $d\omega$, więc to jest $f(\xi\eta\zeta)\,d\omega$.

czyli $\sum n_s \lg n_s = \int f(\xi\eta\zeta) \lg f(\xi\eta\zeta)\,d\omega$

Najprawdopodobniejszy układ będzie więc taki, dla którego: $H = \int f \lg f \, d\omega$ będzie minimum.

Wskutek zderzeń wzajemnych drobin to H będzie prawdopodobnie wciąż obniżać swą wartość z czasem, $\frac{dH}{dt} \leq 0$.

Wskutek zderzeń wszystko będzie dążyć do najprawdopodobniejszego układu t.j. do układu Maxwella, który jest układem ciągle trwającym.

H. jest więc w związku z prawdopodobieństwem rozkładu prędkości między drobinami.

[Uwaga! Dowód do tego będzie później dodany –]

$$H = -S + \text{stała}.$$

Więc S entropia jest w związku

z prawdopodobieństwem rozkładu prędkości drobinowych. W związku z tem jest kwestya odwracalności i nieodwracalności zjawisk termodynamicznych. Trudno przy przyjęciu sił drobinowych konserwatywnych wytłumaczyć możliwość zjawisk nieodwracalnych.

Loschmidt czyni zarzut, że w takim razie, gdy siły są konserwatywne, musiałby być równie możliwy system (świat), w którym wszystko postępowałoby wstecz, a więc system o prędkościach odjemnych. Boltzmann odpowiedział, że świat taki jest możliwy, ale bardzo mało prawdopodobny.

Możliwe więc jest takie zjawisko, że ciało cieplejsze ogrzewałoby

się kosztem rzadszego. Im większa liczba przypadków istnieje, tem większe jest prawdopodobieństwo danego zjawiska.

Wyobraźmy sobie mówi Boltzmann $1\,cm^3$ tlen i azot. Gazy te mieszają się ze sobą przez dyfuzyę. Możliwy jednak jest wypadek taki, że cała objętość podzieli się na dwie części w stosunku $\frac{3}{4}:\frac{1}{4}$ i w pierwszej będzie sam azot, w drugiej tlen. Wypadek taki jest jednak tak mało prawdopodobny, że w całym szeregu zjawisk zgodnych z dyfuzyą i termodynamiką, a więc zjawisk wzajemnego rozmieszania się gazów, raz na kilka milionów np. lat przez

chwilkę możemy obserwować zjawisko oddzielnego rozmieszczenia się gazów, więc zjawisko sprzeczne z dyfuzyą i termodynamiką.

Weźmy pod uwagę naczynie, w którem znajduje się bardzo wielka ilość kul białych i czarnych. Gdy wstrząsamy naczynie, wówczas następuje rozmieszanie kul obu rodzajów, tak, że w całym naczyniu wśród kul białych będą się znajdować czarne i odwrotnie. Rozkład taki jest najbardziej prawdopodobny. Możliwy jest jednak wypadek, że przez krótką chwilę trwać będzie rozkład tego rodzaju, że w górnej części naczynia będą się znajdować same bia-

te kule, w dolnej części same czarne. System, którego jedna część składa się z samych (kul) drobin jednego rodzaju, druga część zaś z kul drugiego rodzaju tylko nazywa Boltzmann systemem molekularnie uporządkowanym (molecular geordnet).

Poincaré twierdził, że jakikolwiek system mechaniczny pod działaniem sił konserwatywnych po upływie pewnego czasu powraca dowolnie blisko do stanu początkowego. Twierdzenie to uważano za zarzut przeciw teoryi kinetycznej. Według tego twierdzenia gaz mający układ określony przez dane pozycye drobin i ich chwilowe prędkości zbliży się

po upływie pewnego czasu dowolnie do tego samego układu; pozornie wygląda to jak ruch peryodyczny, dopiero po kilkakrotnym takim powrocie możnaby spostrzedz małe przesunięcie systemu od pozycyi pierwotnej. Zermelo podniósł to twierdzenie przeciw Boltzmannowi.

Jeżeli zmieszamy dwie warstwy gazu, z których jedna posiada temperaturę 100°, druga 0°, to według Poincarégo po upływie pewnego czasu gaz rozdzieli się znowu na dwie części o temperaturach 100° i 0°.

Więc teorya kinetyczna jest według tego sprzeczna z termodynamiką, według której system dąży

do stanu równowagi.

Ten zarzut jest słuszny tylko wtedy, gdy drugą zasadę termodynamiki uważamy za dogmat. Sprzeczność między teoryą kinetyczną a termodynamiką znika, jeżeli drugą zasadę termodynamiki uważamy za prawo fizyczne przybliżone choć o wielkiem prawdopodobieństwie.

Według Boltzmanna przypadek powrotu gazu do pierwotnej pozycyi jest wyjątkowym, który raz na bardzo długi czas przez chwilę krótką trwać może.

Gdy gaz rozdzielony jest na dwie części, których jedna ma temperaturę 0°, druga zaś temperaturę 100°, wówczas

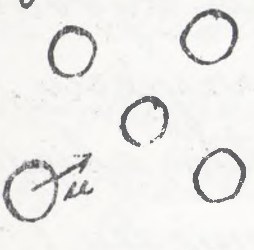
tworzy on system molekularnie uporządkowany.

Wzajemne zderzenia drobin powodują rozmieszanie gazu, entropia wzrasta, system cały dąży do stanu maximalnej wartości entropii, do stanu nieporządku drobin, który to stan nazywamy stanem równowagi termodynamicznej.

Inny zarzut przeciw wywodowi Boltzmanna polega na przyjęciu przez niego, że prawdopodobieństwo, aby jedna drobina miała prędkość między $\xi\ \eta\ \zeta$ i $\xi+d\xi,\ \eta+d\eta,\ \zeta+d\zeta$ więc $f(\xi,\eta,\zeta)\,d\omega$ niezależy od prawdopodobieństwa $f(\xi_1\eta_1\zeta_1)\,d\omega_1$, aby inna drobina miała prędkość $\xi_1\ \eta_1\ \zeta_1 \ldots\ldots \xi_1+d\xi_1,\ \eta_1+d\eta_1$

$\zeta_1 + d\zeta_1$ to przyjęcie nie jest usprawiedliwione. Weźmy bowiem pod uwagę ciecz, w której drobiny są gęsto obok siebie umieszczone. Jeżeli jedna z tych drobin się porusza z prędkością $\vec{u}$ (fig. 57), to zderzając się z innemi drobinami bezpośrednio lub pośrednio nadaje im pewną składową w kierunku $\vec{u}$. W tym więc wypadku rozkład prędkości drobin innych zależy od rodzaju prędkości uważanej drobiny.

Fig 57.



Wywód Boltzmanna da się więc stosować tylko do gazów rozrzedzonych, wtedy bowiem wskutek wielkiej odległości drobin wpływ wzajemny

ich będzie bardzo mały w porównaniu
ze skutkami zderzenia bezpośredniego.
Burbury (Berbery) przyjmuje wywód
Boltzmanna jako ważny tylko dla gazów
rozrzedzonych, a nie dla zgęszczonych, tem
bardziej zaś dla cieczy. On twierdzi,
że prawo Maxwella do zgęszczonych gazów
niestosuje się.

Dwa twierdzenia Maxwella.

Maxwell podał twierdzenia, które również
Rayleigh opracował, a w których nie ma
wcale mowy o drobinach. Maxwell wy-
dzi z równań mechaniki. Przyjmujemy,
że w systemie określonym przez współ-
rzędne π_1, π_2, π_3, π_4, ... działają
siły konserwatywne. Energ[illegible]
netyczna (L) systemu da się według

zasad mechaniki przedstawić przez wy-
rażenia drugiego stopnia pochodnych
pierwszych według czasu, więc

$$\mathcal{L} = a_1\left(\frac{d\pi_1}{dt}\right)^2 + a_2\left(\frac{d\pi_2}{dt}\right)^2 + \dots +$$

$$+ a_{12}\left(\frac{d\pi_1}{dt}\,\frac{d\pi_2}{dt}\right) + a_{13}\left(\frac{d\pi_1}{dt}\,\frac{d\pi_3}{dt}\right)\dots$$

Ponieważ $\frac{d\pi_s}{dt}$ określa prędkość, więc energia
kinetyczna jest proporcyonalna do kwa-
dratu prędkości. Możemy obrać współ-
rzędne p_s takie, aby podwójne ilo-
czyny znikły:

$$\mathcal{L} = \alpha_1\left(\frac{dp_1}{dt}\right)^2 + \alpha_2\left(\frac{dp_2}{dt}\right)^2 + \dots + \alpha_n\left(\frac{dp_n}{dt}\right)^2$$

Po upływie pewnego dostatecznie dużego
czasu przeciętna energia kinetyczna
na każdą ze współrzędnych przy-
padająca będzie taka sama.

Więc: $\alpha_1\left(\frac{dp_1}{dt}\right)^2 = \alpha_2\left(\frac{dp_2}{dt}\right) = \dots\dots$ (I)

To jest pierwsze twierdzenie Maxwella.
Ono służy za podstawę przyjęcia, że to, co się z czasem wyrównuje jest temperatura. Identyfikujemy więc temperaturę z energią kinetyczną ruchu postępowego. Jeżeli mamy trzy kierunki to według twierdzenia Maxwella zachodzi związek:

$$\frac{m\bar{c}^2}{2} = \frac{3m\bar{\xi}^2}{2} = \alpha\Theta$$ przeciętna energia kinetyczna jest w każdym kierunku jednakowa.

Istotnie: $c^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$; $\frac{m\bar{\xi}^2}{2} = \frac{m\bar{\eta}^2}{2} = \frac{m\bar{\zeta}^2}{2} = \frac{1}{3}\frac{m\bar{c}^2}{2}$

więc $\frac{m\bar{c}^2}{2} = \frac{3m\bar{\xi}^2}{2}$

II. <u>Drugie twierdzenie Maxwella, względnie Maxwell-Boltzmanna.</u> -

Jeżeli p_s są współrzędne systemu, zaś $q_s = \alpha_s \frac{dp_s}{dt}$ odpowiednie momenty, to prawdopodobieństwo, aby współrzędne systemu miały wartości położone między:

$$p_1 \ldots\ldots p_1 + dp_1$$

$$p_2 \ldots\ldots p_2 + dp_2$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

zaś momenty $q_s = \alpha_s \frac{dp_s}{dt}$ aby leżały między

$$q_1 \ldots\ldots q_1 + dq_1$$

$$q_2 \ldots\ldots q_2 + dq_2$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

będzie:

II) $W = a\, e^{-h[U+L]} . dp_1\, dp_2 \ldots dq_1 . dq_2 \ldots$

Więc prawdopodobieństwo W jest proporcyonalne do energii potencyalnej U odpowiadającej danemu systemowi współrzędnych $p_1, p_2 \ldots$ i do energii (L) ki-

netycznej odpowiadającej wielkościom $q_1\, q_2 \ldots$

Związek ten jest ogólnem prawem dla systemu mechanicznego, zaś specyalnym jego przypadkiem (dla $U=0$) jest prawo Maxwella o rozkładzie prędkości. Mianowicie dla $\mathring{U}=0$, więc dla gazu rozrzedzonego, bo tylko w gazie rozrzedzonym z powodu wielkiej odległości wzajemnej wywierają drobiny na siebie nieskończenie małe ($\mathring{U}=0$) siły, mamy:

$$W = a\, e^{-hL}\, dp_1\, dp_2 \ldots dq_1\, dq_2 \ldots =$$

$$= a\, e^{-hm\frac{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}{2}}\, dx\, dy\, dz .\, d\xi .\, d\eta .\, d\zeta$$

$dx\,dy\,dz$ = elementy objętości; $d\xi\; d\eta\; d\zeta$ = składowe prędkości. Więc prawo Maxwella jest zastosowaniem równania II. Maxwell-Boltzmanna do gazów rozrzedzonych. Niejest jednak wyjaśnione, czy wywód II

jest ścisły. Kelwin podał jeden przy-
padek, dla którego prawo to nie jest ścisłe
(podobnie jak to jest z szeregami Fouriera)
Boltzmann przy wywodzie tego prawa
posługuje się prawem prawdopodobieństwa
ale metoda ta nie jest ścisła, bo trudno
określić, co to jest przypadek i jeżeli
dane są regularne przyczyny, jak
może powstać przypadek. Mamy
dany w chwili początkowej układ dro-
bin wraz z prędkościami początkowe-
mi i należałoby wyprowadzić, jakie
warunki muszą być spełnione, aby
stan gazu w późniejszej chwili zale-
żał od przypadku i wtedy dopiero
możnaby ~~s~~ stosować prawo Boltzmanna.

Ciepło właściwe.

Mieliśmy dawniej dla jednoatomowych gazów $c_v = \frac{3}{2}R$; $\kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{R+c_v}{c_v} = 1 + \frac{R}{c_v}$ bo $c_p - c_v = R$. –

Jeżeli weźmiemy pod uwagę gazy wieloatomowe, wówczas musimy uwzględnić ruchy intramolekularne (ruchy atomów), które mogą zmieniać energię potencyalną. Ciepło właściwe będzie w tym razie określone przez zmianę energii potencyalnej i energii kinetycznej ruchu postępowego:

$$c_v = \frac{d(L+U)}{d\,T}$$

Energia przeciętna kinetyczna w dłuższym przeciągu czasu będzie według Maxwella dla każdego ruchu składowego ta sama. Gdy mamy do czy-

nienia z ruchem postępowym, to skła-
dowych ruchów będzie w ogólnym przy-
padku 3.

Jeżeli w 1cm³ jest drobin n, to na
1. gr. gazu przypada drobin $\frac{n}{\varsigma} = nv$.

Każda z tych drobin posiada wsku-
tek ruchu postępowego energię kine-
tyczną przeciętną: $\frac{mc^2}{2}$.

Obok ruchu postępowego istnie-
ją jeszcze inne swobody ruchu; mo-
gą mianowicie być jeszcze trzy inne
składowe prędkości, jedna zmienia-
jąca odległość dwu atomów, dwie
inne składowe powodujące ruch obro-
towy. Dla drobin dwuatomowych ist-
nieje więc 6 swobód ruchu, 3 zewnętrzne
(dla ruchu postępowego drobin) i 3 wewnętrzne

swobody (dla ruchów intramolekularnych).

Na każdą z tych składowych przypada przeciętna energia ta sama, więc $\frac{1}{3}\overline{mc^2}$. Jeżeli składowych wewnętrznych jest ν, to energia kinetyczna jednego grama:

$$L = n v \frac{\overline{mc^2}}{2}\left[1+\frac{\nu}{3}\right]$$

Zmiana energii potencyalnej będzie proporcyonalna do zmiany energii kinetycznej (mianowicie wskutek ruchu zmienia się konfiguracya drobin, a więc i energia potencyalna).

$$dU = \varepsilon \, dL.$$

Ponieważ masa drobin (m) i ich ilość n nie zmieniają się przy dopływie ciepła, czyli przy podwyższeniu temperatury, więc zmienne będzie tylko $\overline{c}^2$:

$$c_v = \frac{d(\mathcal{L}+\mathcal{U})}{dT} = \frac{nmv}{2}\left(1+\frac{\nu}{3}\right)(1+\varepsilon)\; d(c^2)$$

$$c^2 = 3RT \;;\quad d(c^2) = 3R\,dT$$

$$nmv = \rho v = 1$$

$$c_v = \frac{1}{2}\left(1+\frac{\nu}{3}\right)(1+\varepsilon)\,3R$$

$$k = \frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{R}{c_v} = 1 + \frac{2R}{\left(1+\frac{\nu}{3}\right)(1+\varepsilon)\,3R}$$

$$k = 1 + \frac{2}{3}\cdot\frac{1}{\left(1+\frac{\nu}{3}\right)(1+\varepsilon)}$$

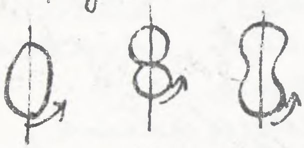
Dla drobin dwuatomowych według doświadczeń $k = 1{\cdot}4$.

Maxwell tłumaczy to w ten sposób: Drobiny dwuatomowe są systemem sztywnym, (bo atomy są sztywnie ze sobą złączone) i jako takie posiadają 6 swobód ruchu, mianowicie ruch postępowy i 3 swobody wewnętrzne.

Kładąc więc $\nu = 3$ powinniśmy otrzymać $k = 1{\cdot}4$, tymczasem $k = 1 + \frac{1}{3}\cdot\frac{1}{1+\varepsilon}$.

Boltzmann podał inne tłumaczenie. Według niego drobiny dwuatomowe mają kształt ciał obrotowych (fig 52)

fig 52.



Drobiny takie są ciałami sztywnemi, więc mają 6 swobód ruchu. Jednak obrót około osi symetryi nie podlega wpływowi temperatury, bo przy zderzeniu drobiny jako kule gładkie nie udzielają sobie wzajemnie prędkości obrotowych, więc ruch obrotowy przy zmianie tempera-tury pozostaje niezmieniony. Dwie inne prędkości obrotowe zmieniają się przy zderzeniach, mianowicie wzrastają z temperaturą i wskutek tego drobiny zachowują się tak, jakby miały dwie tylko wewnętrzne swobody ruchu

r = 2.

Wtedy: $k = 1 + \frac{2}{3(1+\frac{2}{3})} = 1 + \frac{2}{5} = 1{\cdot}4$, bo dla tych gazów $\varepsilon = 0$.

Drobiny gazów jednoatomowych uważa Boltzmann jako kule o gładkiej zupełnie powierzchni, tak, że ruch obrotowy wogóle się nie uwydatnia, więc $r = 0$, $k = 1 + \frac{2}{3} = 1{\cdot}66$.

Wartości $k \leqq 1{\cdot}3$ tłumaczy się tem, że u wieloatomowych jest mniejsza ilość swobód ruchu. Kształt jednak drobin (jako bryła) musi być wogóle idealny. Jeżeli weźmiemy pod uwagę elipsoidę trójosiową, to ona posiada 3 wewnętrzne swobody ruchu, więc $k = 1 + \frac{2}{3(1+\frac{3}{3})} = 1 + \frac{1}{3} = 1{\cdot}33$.

Liczba k nie zależy od stosunku długości trzech osi elipsoidy; jeżeli przeto wyrównują się te osie stopniowo, to

dopóki są jeszcze nieco różne od siebie, ważna jest dla nich ciągle wartość k = 1·33. Gdy jednak wszystkie trzy osie wyrównują się tak, że elipsoida stanie się kulą, wówczas otrzymujemy k = 1·66.

Więc najmniejsze odchylenia kształtu drobin wchodzą tu w rachubę ze względu na swobody ruchów obrotowych.

Rozważania te dadzą się przeto stosować tylko wtedy, gdy uważamy budowę drobin za matematycznie idealną. Jeżeli weźmiemy pod uwagę parę rtęci, to nie wydaje się słusznym pogląd, że drobiny pary rtęci są kulami. Widmo pary rtęci wskazuje na to, że tam muszą istnieć jakieś swobody wewnętrzne, że odbywają się

w łonie drobin jakieś elektronowe ruchy. Drobiny azotu N_2 są dwuatomowe, mają więc symetryę osiową, jeden N chemicznie jest trójwartościowy, więc budowa jego musi być jakaś trójkierunkowa. Trudno pogodzić się z myślą, aby istniała symetrya trójosiowa, której odpowiadałaby liczba 2. Boltzmann przypuszcza, że para rtęci ma ciepło właściwe, odpowiadające ciałom o budowie asymetrycznej (więc ciałom sztywnym), mającym k=1.33. Mianowicie posiada 3 obrotowe prędkości, tylko istnieje bardzo mała różnica w osiach. Po pierwszym czasie, tak zwanym czasie relaxacyi, ustala się równowaga, ruchy składowe wyrównują się, tak, że energia ruchów

składowych jest jednakowa, tak, że po tym przeciągu czasu wydaje się jakby niebyło ruchów obrotowych; wtedy K przybiera wartość 1'33. Występuje więc zjawisko jakby opóźnienia ciepła właściwego, bo początkowo mniej ciepła posiada, po wyrównaniu dopiero ruchów składowych ilość ciepła po- chłoniętego na podwyższenie tempera- tury o 1° (ciepło właściwe) jest większa.

Weźmy pod uwagę strunę drga- jącą. Ona wydaje prócz tonu głównego także cały szereg górnych tonów, sta- nowiących barwę dźwięku. Każde drganie, powodujące powstawanie tonów górnych, stanowi dla struny no- wą swobodę ruchów. Wynika więc,

że struna napięta posiada nieskończenie wiele swobód ruchu (bo tonów górnych jest tak wiele). Przy pomocy analogii ruchów drobin i struny stawia Kelwin zarzut przeciw teoryi ciepła właściwego.

Jeżeli przyjmiemy drobiny jako kule sprężyste, to powinny one mieć podobnie jak struna nieskończenie wiele swobód ruchu. Należałoby się spodziewać według Maxwella, że na każdy ruch składowy przypadnie równa ilość energii kinetycznej, a ponieważ tych ruchów jest nieskończenie wiele, więc energia, czyli $c_v = \infty$. Ten zarzut jest słuszny, jeżeli drobiny uważamy za kule sprężyste, dlatego racyonalniej przyjąć drobiny jako

punkty materyalne, odpychające się siłą : $\frac{a}{r^5}$

Dalsze trudności pochodzą od analizy widmowej, która wykazuje, że widmo pary rtęci jest złożone z szeregu linii. To wskazuje, że ruchy wewnętrzne muszą być bardzo skomplikowane. Linie widmowa odpowiadają temu, co w akustyce nazywamy tonami harmonicznymi. Wypadałoby więc według ilości linii widmowych, że w t. j. ilość ruchów, jest nieskończenie, przynajmniej bardzo wielka. Promieniowanie jest połączone z ruchem wewnętrznym, odbywającym się w eterze, zależy więc od działania drobin na eter. Ponieważ takie oddziaływanie na eter połączone jest z cz-

praszaniem energii, przeto wywodu Boltzmanna nie możemy stosować do ruchów, połączonych z promieniowaniem. Do ruchów w próżni stosowałby się ten wywód zupełnie dobrze. Kwestyą tą zajmował się Jeans.

Twierdzenie o silniku

Dalsze wywody teoryi kinetycz-nej opierają się na mechanicznem twierdzeniu, które udowodnił Clau-sius.

Chodzi o przeciętną wartość ener-gii kinetycznej (L) systemu drobin

Energia kinetyczna ruchu postę-powego drobin wyraża się, jak wiemy, równaniem:

$$\mathcal{L} = \frac{m}{2}\left[\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right]$$

gdzie x, y, z są współrzędne drobiny.

Przeciętna wartość tej energii obliczona na przeciąg czasu T wynosi:

$$\bar{\mathcal{L}} = \frac{1}{T}\int_0^T \mathcal{L}\,dt = \frac{1}{T}\cdot\frac{m}{2}\int_0^T\left[\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right]dt$$

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 dt = \frac{(dx)^2}{(dt)^2}\,dt = \frac{dx}{dt}\cdot dx$$

analogicznie dla y i z.

$$\bar{\mathcal{L}} = \frac{m}{2T}\int_0^T\left[\frac{dx}{dt}dx + \frac{dy}{dt}dy + \frac{dz}{dt}dz\right]$$

$$\frac{dx}{dt} = u, \quad dx = dv \quad \int u\,dv = uv - \int v\,du$$

$$\bar{\mathcal{L}} = \frac{m}{2T}\left\{\left[x\frac{dx}{dt}\Big|_0^T - \int_0^T x\frac{d^2x}{dt^2}dt\right] + \left[y\frac{dy}{dt}\Big|_0^T - \int_0^T y\frac{d^2y}{dt^2}dt\right] + \right.$$

$$\left. + \left[z\frac{dz}{dt}\Big|_0^T - \int_0^T z\frac{d^2z}{dt^2}dt\right]\right\}$$

$$\bar{\mathcal{L}} = \frac{m}{2T}\left[x\frac{dx}{dt}\Big|_0^T + y\frac{dy}{dt}\Big|_0^T + z\frac{dz}{dt}\Big|_0^T\right] -$$

$$- \frac{m}{2T}\int_0^T\left(x\frac{d^2x}{dt^2} + y\frac{d^2y}{dt^2} + z\frac{d^2z}{dt^2}\right)dt$$

Przestrzeń, którą gaz ma zajmować, przyjmijmy skończoną, więc x y z muszą być skończone. Jeżeli czas T jest dostatecznie duży, to ponieważ x y z a także prędkości $\frac{dx}{dt}$, $\frac{dy}{dt}$, $\frac{dz}{dt}$ są skończone (prędkość nie może być ∞, bo przestrzeń gazu jest skończona) więc składniki zawierające pierwsze pochodne możemy pominąć $\left[\lim \frac{1}{T} = 0\right]$

Sumując średnie energie dla wszystkich drobin, mamy:

$$\sum \bar{L} = -\frac{m}{2T} \sum \int_0^T \left(x \frac{d^2x}{dt^2} + y \frac{d^2y}{dt^2} + z \frac{d^2z}{dt^2}\right) dt$$

według Newtona: $m \frac{d^2x}{dt^2} = X$,

$m \frac{d^2y}{dt^2} = Y$

$m \frac{d^2z}{dt^2} = Z$

$$\sum \bar{L} = -\frac{1}{2T} \sum \int_0^T (xX + yY + zZ)\, dt$$

Wyrażenie $(x X + y Y + z Z)$ nazwał Clausius silnikiem (virial)

Więc: Podwójna energia kinetyczna przeciętna systemu drobin, wzięta ze znakiem minus (−) równa się sumie iloczynów współrzędnych drobin i sił działających:

To jest twierdzenie Clausiusa o silniku.

$\frac{1}{T}\sum\int(xX + yY + zZ)dt$ przedstawia wartość przeciętną tego wyrażenia $xX + yY + zZ$ wziętą w czasie T.

Możemy to oznaczyć przez $\overline{xX + yY + zZ}$

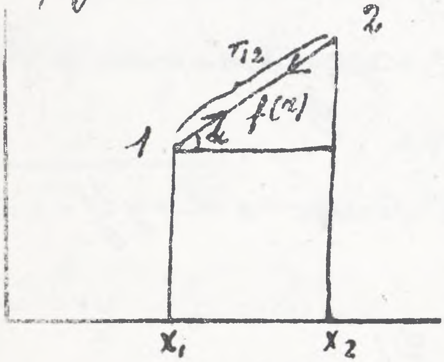
więc:

$$\sum\overline{L} = \frac{1}{2}\sum\overline{(xX + yY + zZ)}.$$

Wywód prawa Boyle'a-Charles'a przy pomocy silnika.

Załóżmy, że siły między dwoma punktami (1, 2) gazu są konserwatywne i centralne t.z. działają w kierunku łączącej (fig 53) i są funkcyą odległości r. Składnik, który wejdzie w wyrażenie na silnik z tych dwóch punktów

fig 53.



jest: $x_1 X_1 + x_2 X_2$

Całkowita siła działająca jest $f(r)$, więc:

$$X_1 = -f(r_{12}) . \cos\alpha$$

$$\cos\alpha = \frac{x_2 - x_1}{r_{12}}$$

$$X_1 = -f(r_{12}) \frac{x_2 - x_1}{r_{12}}$$

analogicznie $X_2 = +f(r_{12}) \frac{x_2 - x_1}{r_{12}}$

Jeżeli X_1 jest przyciągające (–), to X_2 jako działająca przeciwnie, niż X_1 jest odpychająca +

$$x_1 X_1 + x_2 X_2 = f(r_{12}) \cdot \frac{x_1^2 - x_1 x_2 + x_2^2 - x_1 x_2}{r_{12}} =$$

$$= f(r_1 r_2) \frac{(x_2 - x_1)^2}{r_{12}}$$

Jeżeli siła ma składowe także w kierunku y i z, to w wyrażeniu na silnik będzie składnik od tej siły pochodzący:

$$x_1 X_1 + x_2 X_2 + y_1 Y_1 + y_2 Y_2 + z_1 Z_1 + z_2 Z_2 =$$

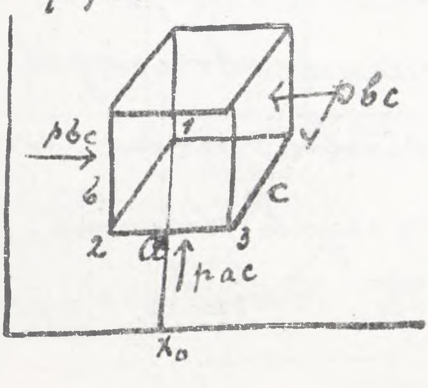
$$= f(r_{1,2}) \frac{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}{r_{12}} = f(r_{12}) \frac{r_{12}^2}{r_{12}} = r_{12} f(r_{12})$$

Jeżeli punkty, które bierzemy pod uwagę, są drobinami gazu, to część silnika, pochodząca z działania sił międzydrobinowych otrzymamy, biorąc kombinacye wyrażenia $r f(r)$ dla różnych drobin, więc $\Sigma r f(r)$ i sumując te kombinacye dla

dla wszystkich drobin, więc $\sum\sum r\,f(r)$

Prócz sił międzydrobinowych wcho-
dzą w rachubę siły zewnętrzne, mia-
nowicie ciśnienie, które utrzymuje
gaz w równowadze. Wskutek prędkości
drobin gaz posiada dążność do roz-
szerzania się, co powoduje wzrost
współrzędnych r ∞. Weźmy pod
uwagę równoległościan o krawędziach
a, b, c fig(54). Jeżeli ciśnienie na
$1\,cm^2$ wynosi p, to na ściany tego równo-
ległościanu działają siły: $p.ab$, pac, pbc.

fig 54



Niech współrzędne punktu 1 będą $x_0 y_0 z_0$; to współrzędne innych punktów końcowych 2,3,4... będą:

$x_0+a, y_0, z_0,$ (2) i t.d.

Ciśnienie całkowite na równoległościan będzie więc:

$$-(x_0+a)pbc+x_0pbc-(y_0+b)pac+y_0pac-(z_0+c)pab+ +z_0pab$$

Bierzemy przy (x_0-a) znak (−), bo ciśnienie działa w kierunku przeciwnym wzrastających współrzędnych. Otrzymamy z tego:

$$-3abc\,p=-3pV;\ \text{gdzie } V=abc=\text{objętość}$$

$$\bar{L}=-\frac{1}{2}\sum\sum\overline{(xX+yY+zZ)}$$

$$2\bar{L}=-\sum\sum\overline{(xX+yY+zZ)}$$

u nas składniki na silnik są: $\sum\sum rf(r)$ i $-3pV$

$$2\bar{L}=-\sum\sum r(f(r))+3pV$$

Jeżeli N jest ilością wszystkich drobin w V, to w przeciągu pewnego dostatecznie dużego czasu będzie przeciętna ener-

gdzie: $\bar{Z} = N \cdot \frac{m\bar{c}^2}{2}$

więc $2\,\frac{N m\bar{c}^2}{2} = \sum\sum r f(r) + 3pV$

$$\frac{N m\bar{c}^2}{3} = -\frac{1}{3}\sum\sum r f(r) + pV$$

Jeżeli wielkości tu wchodzące $m\,N\,V$ odniesiemy do jednego grama gazu, to $V = v$, $N = nv = \frac{n}{\varrho}$; $m = \frac{1}{nv} = \frac{\varrho}{n}$, bo $nmv = \varrho v = 1$

$$\frac{n m\bar{c}^2}{\varrho \cdot 3} = -\frac{1}{3}\sum\sum r f(r) + pv$$

$$\frac{\varrho\,\bar{c}^2}{\varrho \cdot 3} = -\frac{1}{3}\sum\sum r f(r) + pv$$

$$pv = \frac{\bar{c}^2}{3} + \frac{1}{3}\sum\sum r f(r)$$

Gdyby $\frac{1}{3}\sum\sum r f(r)$ było $= 0$, mielibyśmy prawo Boyle'a-Charles'a.

$pv = \frac{\bar{c}^2}{3}$, ponieważ $\frac{m\bar{c}^2}{2} = \alpha\,\Theta$

$$\bar{c}^2 = \frac{2\alpha\Theta}{m}$$

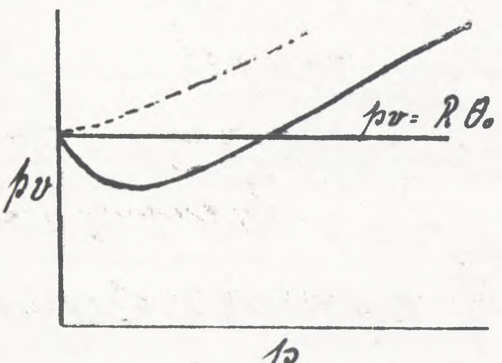
$pv = \frac{2\alpha\Theta}{3m}$; $\frac{2\alpha}{3m} = R$; $\underline{pv = R\Theta}$

Uwzględniając poprawkę z powodu sił międzydrobinowych mamy równanie charakterystyczne:

$$\underline{pv = R\Theta + \frac{1}{3}\Sigma\Sigma r f(r)} \qquad (\alpha)$$

Zauważmy krzywą $pv = f(p)$ przedstawiającą zachowanie się gazu przy zmianie ciśnienia a przy danej temperaturze Θ_0 (fig 55). Jak widzimy

fig 55



z rysunku krzywa pv początkowo wskazuje większą ściśliwość gazu, niż tego wymaga prawo Boyle'-Charles'a, według którego krzywa pv jest prostą równoległą do osi p.

Według równania (α) jest

$pv < R\Theta$ Dla odjemnej wartości wyrażenia $\Sigma . \Sigma . r f(r)$. Ponieważ r jest bezwzględną wartością odległości drobin, więc wyrażenie to staje się odjemne dla $-f(r)$ t. z. gdy $f(r)$ jest siłą przyciągającą. Przy początkowym wzroście prężności większa ściśliwość gazu pochodzi od sił międzydrobinowych atrakcyjnych. Przy dalszem ściskaniu gazu ściśliwość jego maleje, widocznie więc przeważają wtedy siły odpychające ($pv > R\Theta$) u wodoru i helium siły odpychające od początku ściskania są większe, wskutek czego krzywa pv odrazu przechodzi ponad prostą: $pv = R\Theta$ (krzywa kreskowana: $pv > R\Theta$). –

Równanie Van der Waalsa

1) Wyprowadz. równania Van der Waalsa podany przez Lorentza

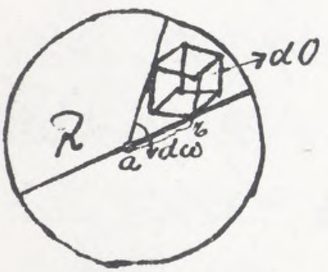
Van der Waals rozpatruje oba rodzaje sił (przyciągające i odpychające), powyżej omawianych i na tej podstawie dochodzi do równania, które ma uwzględniać zboczenia gazów od praw Boyle'a-Charlesa.

Założenie Van der Waalsa polega na przyjęciu, że sfera działania sił międzydrobinowych jest duża w stosunku do odstępów między drobinami; innemi słowami, że sfera działania jednej drobiny obejmuje bardzo dużo drobin.

Wykreślmy sobie sferę

działania R jednej drobiny (fig 56) i obliczmy siłę $\Sigma f(r)\, r$, gdzie sumacya odnosi się do wszystkich drobin, zawartych w sferze uważanej drobiny.

fig 56



Wytnijmy wewnątrz sfery R element o objętości dO. W elemencie tym znajduje się ilość drobin n dO (gdzie n = ilość w 1cm³)

Ponieważ element ten znajduje się w odległości r od środka, więc siła działająca na jedną drobinę w dO jest f(r). Sumując pojedyncze działania nad całą sferą otrzymamy siłę, działającą między uważaną drobiną a innemi, znajdującemi się w jej sferze.

$$\int_{r=0}^{r=R} n\,dO\,f(r)\,dr = n\int_{r=0}^{r=R} r^2 f(r)\,dr\,d\omega$$

bo $dO = r^2 d\omega$ gdzie $d\omega$ jest kąt stożkowy przy-należny do dO.

Przeciętnie zachowuje się gaz we wszystkich punktach kuli jednakowo, możemy więc zamiast $\int d\omega$ wziąść powierzchnię kuli jednostkowej 4π.

Mamy przeto:

$$\int_{r=0}^{r=R} n\, dO\, f(r)\, dr = 4\pi n \int_{r=0}^{r=R} r^2 f(r)\, dr$$

Wyrażenie otrzymane odnosi się do jednej drobiny „a". W elemencie dO jest drobin $n\, dO$ i silnik dla nich obliczony ma wartość $n\, dO \int_0^R 4\pi n\, r^2 f(r)\, dr$.

Sumując powyższe wyrażenie dla całego gazu otrzymamy:

$\int^{v} n\, dO\, 4\pi n \int^{R} r^2 f(r)\, dr$, gdzie v jest objętość całej masy gazu, z którym ma-

my do czynienia.

Wartość powyższego wyrażenia mo-glibyśmy obliczyć, gdybyśmy znali $f(r)$, w każdym razie jednak wewnątrz ga-zu posiada $\int_0^R r^2 f(r)\,dr$ jakąś wartość, któ-rą nazwijmy A (dany współczynnik). Je-dynie na granicy gazu mogą wystąpić pewne komplikacye, a to z tego powo-du, że dla drobin pogranicznych część sfery działania występuje poza łono gazu, co należałoby uwzględnić. Skoro jednak przyjmiemy, że objętość gazu jest wielka, wówczas części sfer, wychodzące poza obręb gazu jako zbyt małe w porównaniu z tą objętością, można pominąć.

Kładąc przeto $\int_0^R r^2 f(r)\,dr = A$, mamy:

$$\int_0^V n\, dO\, 4\pi n \int_0^R r^2 f(r)\, dr = A\, 4\pi n^2 \int_0^V dO = 4A\pi n^2 V$$

$$\text{bo} \int_0^V dO = V$$

jeżeli odniesiemy rachunek do $1 cm^3$ gazu, to $V = v$; więc:

$$\Sigma \Sigma r f(r) = 4\pi n^2 A v$$

$$pv = R\Theta + 4\pi n^2 A v$$

Jeżeli ilość drobin w 1gr gazu jest $N gr$. to:

$$N gr = n v \; ; \; n = \frac{N gr}{v}$$

$$pv = R\Theta + 4\pi A v \frac{N^2 gr}{v^2} = R\Theta + 4\pi A \frac{N^2 gr}{v}$$

oznaczmy: $4\pi A \frac{N^2 gr}{v} = -\frac{a}{v}$

to: $pv + \frac{a}{v} = R\Theta$

Dodatek pochodzący z sił międzydrobinowych, przyciągających $\left(\frac{a}{v}\right)$ wyprowadziliśmy pod założeniem, że w sferze działania jest bardzo dużo drobin. Tylko wtedy bowiem liczba zawarta w „dO" jest do „dO" proporcyonalna

i możemy wykonać $\int dO$, czego robić niemożna, gdy w dO jest kilka, albo też ani jedna drobina.

I zdaje się, że założenie to o sferze działania nie jest ważne.

Wiemy bowiem, że w $1 cm^3$ powietrza znajduje się 4.10^{19} drobin. Rozmiary więc odstępów jednej drobiny od drugiej są $\frac{1}{\sqrt[3]{4.10^{19}}}$ t.j. długość boku elementu zajętego przez 1. drobinę.

$$\frac{1}{\sqrt[3]{4.10^{19}}} = \frac{10^{-6}}{\sqrt[3]{40}} = \frac{1}{3}\,10^{-6}\,cm$$

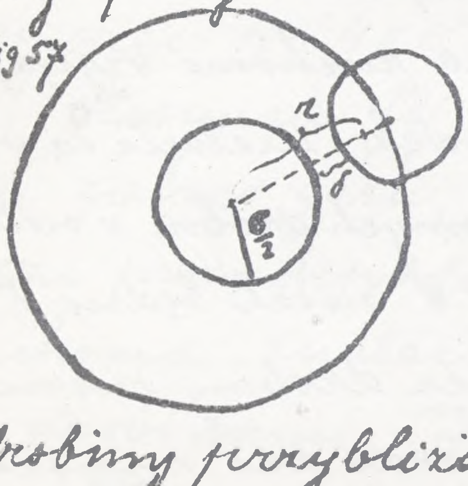
Sfera działania jednej drobiny, obliczona na podstawie powierzchniowego napięcia, wynosi: 10^{-6} cm. Więc w sferze działania ilość zawartych drobin jest $\frac{10^{-6}}{\frac{1}{3}10^{-6}} = 3$. Założenie przeto, że w sferze

działania jednej drobiny jest bardzo wie-
le drobin, jest nieusprawiedliwione. Skład-
nik $\frac{a}{v}$ pochodzi od sił przyciągających
Równanie charakterystyczne ma kształt:

$$pv + \frac{a}{v} = R\theta + \frac{1}{3}\sum\sum r f(r) \qquad (\alpha)$$

Tu $\sum\sum r f(r)$ jest składnik, pochodzący
od sił odpychających. Jeżeli założymy,
że drobiny są kulami sprężystemi, to
one przy zetknięciu odbijają się od sie-
bie, skutek jest taki, jakby się te drobi-
ny przy zetknięciu odpychały siłą $f(r)$

fig 57



Wykreślmy około
jednej drobiny o pro-
mieniu $\frac{\sigma}{2}$ kulę, przed-
stawiającą jej sferę (fig 57)
Przyjmijmy, że do tej
drobiny przybliża się druga na odległość

r. Gdy odległość ta bardzo mało róż-
ni się od sumy promieni obu kul, więc,
gdy $r = \sigma + \delta$, gdzie tym $\delta = 0$, wówczas za-
czyna działać siła odpychająca.

Chodzi nam o ilość par drobin,
które w danej chwili mogą być w kolizyi,
więc pomiędzy któremi działają siły od-
pychające. Przyjmijmy, że wszystkie
kule są nieruchome prócz jednej,
która się do nich przybliża (fig 58)

fig 58



Prawdopodobieństwo, aby
drobina ruchoma względnie
jej środek znalazła się wzglę-
dem innych drobin w odle-
głości między σ i $\sigma + \delta$ niech będzie P.
Miejsca zajęte przez drobiny nierucho-
me wykluczone, każde zaś miejsce

w nierajętej przestrzeni jest równie prawdo-
podobne dla uważanej drobiny ruchomej.

Miejsce zajęte przez jedną drobnię, a tem samem wykluczone dla środka drobiny ruchomej jest $4\pi\sigma^2$. Objętość warstwy kulistej o grubości δ około każdej kuli, więc $4\pi\sigma^2\delta$ stanowi tę przestrzeń, w której następuje kolizya. W jednym gramie gazu znajduje się $n\,v$ drobin. Całkowita przestrzeń kolizyi w 1gr. gazu wynosi więc $n\,v\,4\pi\sigma^2\delta$.

Stosunek tej przestrzeni do objętości całego gazu, więc do „v" przedstawi nam prawdopodobieństwo, aby drobina ruchoma znalazła się w kolizyi z innemi drobinami $\frac{n\,v\,4\pi\sigma^2\delta}{v}$

Każda drobina jest równoupraw-

niona, prawdopodobieństwo więc, aby w gazie istniały co dwie drobiny w kolizyi wynosi:

$$\frac{1}{2}(nv)\,\frac{nv\,4\pi\sigma^2\delta}{v} = P_0$$

$\frac{1}{2}$ dlatego, bo co dwie drobiny kolidują ze sobą.

Mówiliśmy, że miejsce pobytu drobiny jest w całej przestrzeni gazu możliwe. Jeżeli jednak działają siły odpychające przy zderzeniu, to one przeszkadzają zbliżeniu się drobiny do danego miejsca. Wyrażenie powyższe należy więc poprawić. Według Boltzmanna prawdopodobieństwo współrzędnych $p_1\ p_2 \dots$ dla systemu mechanicznego wynosi: $e^{-hU-L}\,dp_1\,dp_2 \dots$

Tu e^{-hU} jest składnikiem, pochodzącym z działania sił w systemie,

siły bowiem zawarte są w energii potencyal-
nej $U = -\frac{\partial u}{\partial s} = F_s$

Jeżeli nie działają w systemie siły odpy-
chające, to prawdopodobieństwo współ-
rzędnych p_s jest:

$$P_0 = e^{-L} dp_1 dp_2$$

Gdy siły odpychające wejdą w rachubę,
wówczas mamy:

$$P = e^{-hU-L} dp_1 dp_2 \quad \text{tak, że:}$$

$$P_0 : P = e^{-L} : e^{-hU-L}$$

Jeżeli więc działają siły odpychające,
jak to właśnie według przyjęcia Van
der Waalsa zachodzi w gazie, wówczas
prawdopodobieństwo, ważne dla syste-
mu danego bez tych sił, należy po-
mnożyć przez czynnik e^{-hU}

Więc: $P = P_0 e^{-hU}$

$$P = \frac{nv}{2} \cdot \frac{nv\, 4\pi\sigma^2 \delta}{v} e^{-hU}$$

Tutaj: $U = \int_r^\infty f(r)\,dr$ t. j. praca ($f(r)dr$) wykonana przy przybliżaniu drobiny

W ∞ siła $f(r)$ równa się 0, w odległości r zaś ma ona wartość skończoną.

$$U\Big|_r^\infty = \int_r^\infty f(r)\,dr = U(\infty) - U(r)$$

$U(\infty) = 0$, więc $\int_r^\infty f(r)\,dr = -U(r)$

$$dU = -f(r)\,dr$$

Prawdopodobieństwo, że pary drobin będą w kolizyi, albo wprost ilość par drobin kolidujących wynosi:

$$P = n^2 v\, 2\pi\sigma^2\delta\, e^{-hU}$$

Każda z tych par drobin odpycha się siłą $f(r)$, dając składnik $r f(r)$ w sile wiriału $\sum\sum r f(r)$.

Jeżeli więc składnik ten $r f(r)$ pochodzący od jednej pary pomnożymy

przez P t.j. całą ilość par drobin, wówczas otrzymamy silnik $\Sigma\Sigma r f(r)$

$$\Sigma\Sigma r f(r) = \Sigma P f(r) r = \int n^2 v 2\pi\sigma^2 e^{-hU} r f(r) \delta$$

ale $\delta = dr$

$$\Sigma\Sigma r f(r) = \int n^2 v\, 2\pi\sigma^2 e^{-hU} r f(r)\, dr$$

Biorąc pod uwagę równanie (a) mamy:

$$\Sigma\Sigma r f(r) = n^2 v 2\pi\sigma^2 \int r e^{-hU} dU$$

Pracę rachujemy od chwili zetknięcia się drobin, więc dla $r = \sigma$ aż do $r = \infty$; gdy $r = \sigma$, U ma wartość ∞, bo odpychające siły przy zetknięciu są ∞ wielkie, dla $r = \infty$, $U = 0$, więc:

$$\Sigma\Sigma r f(r) = 2\pi\sigma^2 n^2 v \int_{r=\sigma}^{\infty} r f(r) e^{-hU} dr = 2\pi\sigma^2 n^2 v \int_{U=\infty}^{U=0} -\sigma e^{-hU} dU$$

$$\Sigma\Sigma r f(r) = -2\pi\sigma^2 n^2 v \sigma \int_{U=\infty}^{0} e^{-hU} dU =$$

$$= 2n^2\pi\sigma^3 \int_{U=0}^{\infty} e^{-hU} dU$$, zmieniamy znak przed całką, czyli granice całkowania przemienić

musimy.

$$= 2\pi\sigma^3 n^2 v \cdot \frac{e^{-hu}}{-h}\Bigg|_0^\infty = \frac{2\pi\sigma^3 n^2 v}{h}$$

Według Maxwella: $h = \frac{3}{m\bar{c}^2}$

$$\Sigma\Sigma r f(r) = \frac{2\pi\sigma^3 n^2 v\, m\bar{c}^2}{3} = 2\pi\sigma^3 n^2 v\, m R\Theta$$

bo $\bar{c}^2 = 3R\Theta$

$$n v m = \frac{n m}{\varrho} = \frac{\varrho}{\varrho} = 1$$

$$\Sigma\Sigma r f(r) = 2\pi\sigma^3 n R\Theta$$

Objętość jednej drobiny wynosi $\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sigma}{2}\right)^3$, ilość ich jest nv, więc przestrzeń zajęta przez drobiny (Kernvolumen der Moleküle) wynosi $nv\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sigma}{2}\right)^3$

Połóżmy $4\left[nv \cdot \frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sigma}{2}\right)^3\right] = b = \frac{2nv\pi\sigma^3}{3}$

to: $\Sigma\Sigma r f(r) = 2\pi\sigma^3 n R\Theta = \frac{3bR\Theta}{v}$

Wprawie założenia, jakie tu uczyniliśmy, że drobiny są kulami sprężystemi, jest b wielkością stałą.

Wstawiając w równaniu (α) wartość

obliczona na $\Sigma\Sigma r f(r)$ mamy:

$$pv + \frac{a}{v} = R\Theta + \frac{1}{3}\frac{3bR\Theta}{v}$$

$$pv + \frac{a}{v} = R\Theta\left(1 + \frac{b}{v}\right)$$

jeżeli $b \ll v$ to $1 + \frac{b}{v}$ w przybliżeniu równa się $\frac{1}{1-\frac{b}{v}}$

$$pv + \frac{a}{v} = R\Theta \cdot \frac{1}{1-\frac{b}{v}}$$

$$pv + \frac{a}{v} = \frac{R\Theta}{\frac{v-b}{v}} = \frac{R\Theta v}{v-b}$$

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{R\Theta}{v-b}$$ równanie Van der Waalsa.

Równanie to wyprowadził w powyższy sposób Lorentz pod założeniem:

1) że w sferze działania jednej drobiny znajduje się bardzo wielka liczba drobin

2) że gaz jest rozrzedzony, bo wte-

dy tylko „b" t.j. poczwórna objętość drobin jest bardzo mała w porównaniu z objętością gazu (v)

W stanie ciekłym drobiny są blisko siebie położone, podobnie jak w zgęszczonych gazach, tam więc b nie jest << v, i prawo Van der Waalsa nie stosuje się. Wtedy bowiem musimy zauważyć, że przy zbliżeniu się dwóch i więcej drobin do siebie, ich sfery działania przecinają się wzajemnie i te części przecięcia się (wzajemnie) tych sfer będą stanowiły przestrzeń kolizyi (fig 59).

fig 59.



Wskutek tego cała przestrzeń w której drobiny kolidują ze sobą jest mniejsza, niż w wypadku gazu porozrzedzonego.

Ten przypadek w razie rozrzedzonego gazu uwzględnili Jäger, Boltzmann i inni i na tej podstawie otrzymali równanie:

$$p = R\Theta \frac{1}{v}\left[1 + \frac{b}{v} + \alpha_1\left(\frac{b}{v}\right) + \alpha_2\left(\frac{b}{v}\right)^2 \dots\right] - \frac{a}{v^2}$$

gdzie $\alpha_1 = \frac{5}{8}$, według Jägera i Boltzmanna; według Van der Waalsa zaś, który przeprowadził również dowód ten $\alpha_1 = \frac{17}{32}$, więc mało różne są te wartości.

Obliczono również α_2, dalsze zaś współczynniki są dotychczas nieznane.

Jednak i ten poprawiony wzór nie zdaje dokładnej sprawy z własności gazów.-

Van der Waals wyprowadził swoje równanie w inny sposób, niż to powyżej podaliśmy.-

Pokażemy jeszcze wywód tego prawa według Boltzmanna

II. Wywód prawa Van der Waalsa przez Boltzmanna.

Przy ściślejszym wywodzie prawa Boyle-Charles'a (podanym na początku) mieliśmy ciśnienie wywierane przez drobiny gazu na tłok, określone przez przeciętną ilość ruchu drobin uderzających o tłok wczasie T równaniem: $p = \frac{2}{T}\sum m\xi$

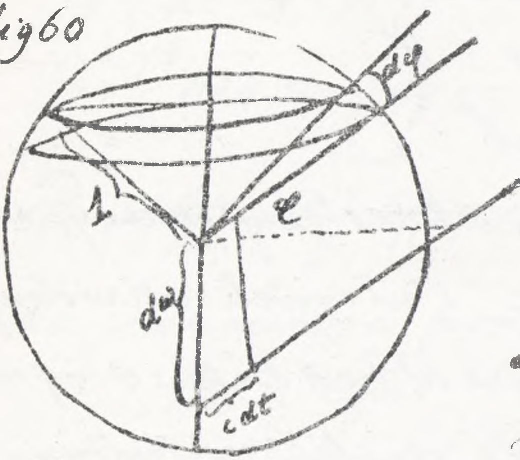
Tym sposobem, którego wtedy użyliśmy, posłużymy się teraz do wyprowadzenia równania dla gazów.

Weźmy pod uwagę element powierzchni $d\omega$, otoczony kulą jednostkową o powierzchni 4π.

Ze wszystkich drobin, które przechodzą przez powierzchnię tej kuli, przypada taki procent pod kąt φ i $\varphi + d\varphi$,

ile wynosi stosunek powierzchni pasa ku-
listego odpowiadającego kątowi $d\varphi$, do
powierzchni kuli, więc $\frac{2\pi \sin\varphi \, d\varphi}{4\pi}$

fig 60



Ilość drobin posiadających prędkości między c i $c+dc$ wynosi według Maxwella $\varphi(c)dc$ i z tych uderzają o ściankę drobiny w ilości cdt w czasie dt t.j. te drobiny, które w założeniu, że są materyalnymi punktami, wypełniają walec o pobocznicy $c\,dt$ (fig 60).

Jeżeli w całej objętości gazu znajduje się drobin N, to w uważanym walcu znajduje się ich (N') mniej w stosunku objętości walca do objętości całej (V)

Objętość walca wynosi $c\,dt\,d\omega\cos\varphi$ bo $d\omega\cos\varphi$ to jest wysokość.

Więc:

$$N' : N = c\,dt\,d\omega\cos\varphi : V$$

$$N' = \frac{c\,dt\,d\omega\cos\varphi}{V} N$$

Z tych drobin ułamek określony przez $\varphi(c)dc$ ma prędkość c i $c+dc$ i ułamek określony przez $\frac{2\pi\sin\varphi\,d\varphi}{4\pi}$ porusza się pod kątem φ i $\varphi+d\varphi$.

Prężność przez te drobiny wywieraną oznaczmy przez P, to ze względu, że u nas $T = dt$ mamy:

$$p = \frac{2}{dt} \cdot \frac{c\,dt\,d\omega\cos\varphi N}{V} \varphi(c)dc \cdot \frac{2\pi\sin\varphi\,d\varphi}{4\pi} m\xi$$

u nas prędkość prostopadła do uważanej ściany t.j. $\xi = c\cos\varphi$.

Tak, że sumując to wyrażenie dla wszystkich drobin, pod różnymi kątami ($\varphi = 0 \ldots \frac{\pi}{2}$) padających i dla wszelkich prędkości c,

mamy:

$$P = \frac{1}{dt} m \int_0^\infty c^2 \varphi(c) dc \cdot \frac{N}{V} dt \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\varphi \cos^2\varphi \, d\varphi \, d\omega =$$

$$= \frac{N}{V} \frac{m \, d\omega}{dt} \int_0^\infty c^2 \varphi(c) dc \, dt \cdot \frac{1}{3} ;$$

bo $\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\varphi \cos^2\varphi \, d\varphi = - \frac{\cos^3\varphi}{3} \Big|_0^{\frac{\pi}{2}} = \frac{1}{3}$

$$P = \frac{m \, d\omega}{3 \, dt} \cdot dt \int_0^\infty c^2 \varphi(c) \, dc = \frac{1}{V} \frac{m \bar{c}^2}{3} N d\omega$$

Na jednostkową powierzchnię przypada więc

$$P = n \frac{m \bar{\check{c}}^2}{3}$$

Wynik ten, który dawniej otrzymaliśmy, należy poprawić przez uwzględnienie rozmiarów drobin.

Wpływ rozmiarów drobin należy uwzględnić przy obliczaniu ilości drobin w walcu elementarnym.

Liczba drobin wszystkich w gazie niech będzie N. Przyjmijmy, że N-1

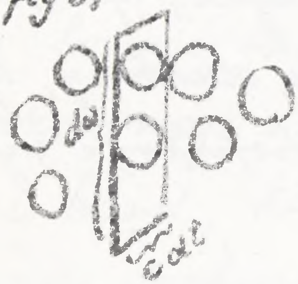
drobin jest stale umocowanych. Środek N-tej drobiny nie może zająć przestrzeni, zajętej przez resztę drobin t.j. przestrzeni $(N-1)\frac{4}{3}\pi\sigma^3$

Z całej objętości gazu V należy odjąć objętość wykluczoną $(N-1)\frac{4}{3}\pi\sigma^3$, i reszta przedstawi nam przestrzeń, którą jedna drobina może zająć, czyli przestawi ilość wszystkich możliwych pozycji dla N-tej drobiny. Ta ilość wynosi więc $V-\frac{4}{3}\pi\sigma^3(N-1)$

Chodzi teraz o wypadki, gdy drobina zajmuje położenie takie, że uderza o uważaną ścianę, więc o wypadki korzystne. Wypadki korzystne stanowią pozycje wewnątrz walca $c\,dt\,d\omega\cos\varphi$. Jeżeli walce ten

jest bardzo wąski, to ilość drobin zew-
nątrz jego jest bardzo mała w porówna-
niu z ilością drobin po obu jego stro-
nach, bo ilość drobin w walcu jest propor-
cyonalna do grubości jego.

fig 61



W stanie normalnym znajduje się w walcu i-
lość drobin:

$$\frac{N c\, dt\, d\omega \cos\varphi}{V}$$

Podobnie jak w całej objętości gazu, tak i w walcu, przestrzeń zajęta przez drobiny do przestrzeni wolnej pozostaje w stosunku: $\frac{4}{3}\pi(\sigma-1)\sigma^3$

W założeniu, że drobiny są punktami, mamy stosunek wypadków sprzyjających do równie możliwych:

$$\frac{Nc\,dt\,d\omega\cos\varphi}{V}$$

Teraz jednak V należy pomniejszyć o $(N-1)\frac{4}{3}\pi\sigma^3$: $\dfrac{Nc\,dt\,d\omega\cos\varphi}{V-(N-1)\frac{4}{3}\pi\sigma^3}$

Jeżeli ściana, którą braliśmy pod uwagę jest ścianą naczynia, to zewnątrz niej niema drobin wykluczonych, tylko z jednej jej strony znajdują się drobiny, tylko połowę trzeba odjąć, więc poprawka wynosi:

$$\frac{1}{2}\,\frac{(N-1)\frac{4}{3}\pi\sigma^3}{V}$$

$$\frac{Nc\,dt\,d\omega\cos\varphi}{V-(N-1)\frac{4}{3}\pi\sigma^3}\left[1-\frac{(N-1)\frac{4}{3}\pi\sigma^3}{2V}\right]=\frac{N}{V}\,\frac{c\,dt\,d\omega\cos\varphi}{\left[1-(N-1)\frac{2\pi\sigma^3}{3V}\right]}$$

dalszy wywód jak poprzednio, różnica w tem że V dostaje poprawkę.

$$\frac{\sigma}{2}=r \qquad \sigma=2r \quad \sigma^3=8r^3$$

więc $$\frac{2N\pi\sigma^3}{3V}=\frac{2.8.r^3N\pi}{3V}=4.\frac{4}{3}r^3\frac{\pi N}{V}$$

$$\frac{N}{V}=n\,; \quad 4\,\frac{4}{3}\pi r^3 n=b$$

$$p = \frac{n m \bar{c}^2}{3\left[1 - \frac{b}{a}\right]}$$; ten wzór ważny jest dla $b << v$; $\bar{c}^2 = 3R\Theta$

$$p = \frac{n m \bar{c}^2}{3\left(1 - \frac{b}{a}\right)} = \frac{n m R\Theta}{\frac{v-b}{v}} = \frac{n m v R\Theta}{v - b} = \frac{R\Theta}{v - b}$$

Jeżeli zważymy, że dwie drobiny mogą leżeć tak blisko siebie, że ich sfery przecinają się, wówczas należy uwzględnić błąd, który popełniliśmy, uważając każdą drobinę osobno od innych leżącą. Wówczas dostajemy wzór:

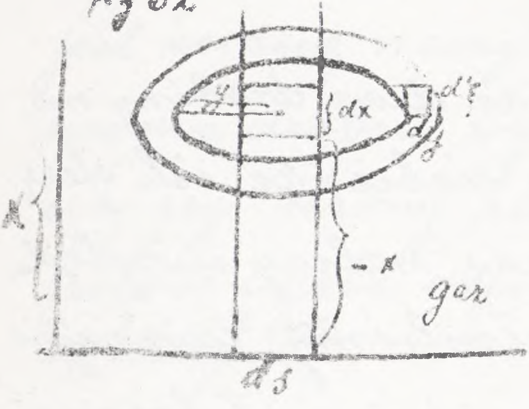
$$p = \frac{R\Theta}{v}\left[1 + \frac{b}{v} + \frac{5}{8}\left(\frac{b}{v}\right)^2 + \left(\frac{1283}{8960} + 0{\cdot}1437\right)\left(\frac{b}{v}\right)^3\right]$$

gdzie $\alpha_2 = \frac{1283}{8960} + 0{\cdot}1437$ podane według obliczeń Boltzmanna i Lorentza — dalszych współczynników nie zdołano jeszcze obliczyć.

Należy teraz uwzględnić siły

przyciągające, które działają na odległość wielką w porównaniu z rozmiarami drobin. Wykreślmy w gazie ograniczonym ścianą

fig 62



A - B walec o podstawie ds (fig 62). Wykrójmy następnie z wysokości warstwę o grubości dx, to w warstwie tej mieszczą się drobiny w ilości:

$ds\,dx\,\varrho\,\frac{1}{m}$, bo $ds\,dx$ = do objętości; ϱ = gęstość, więc $\varrho\,ds\,dx$ = masa gazu wypełniającego element do. Masa ta dzielona przez masę jednej drobiny daje ilość drobin w do zawartych. Każda z tych drobin przyciągana jest przez wszystkie inne, które znajdują się w jej sferze działania, siłą $f(r)$. Składowa tej siły

w kierunku osi walca wynosi: $f_\xi(r) = f(r)\cos\alpha$, gdzie α jest kąt zawarty między $f(r)$ a osią.

$\cos\alpha = \frac{\xi}{r}$ więc $f_\xi(r) = f(r)\frac{\xi}{r}$ jest to siła wywierana ~~przez~~ między jedną drobiną a drobinami zawartemi w elemencie $dv = dx\,ds$ wynosi:

$$\frac{dx\,ds.\varrho}{m} f(r)\frac{\xi}{r}$$

Wykreślmy około elementu $dx\,ds$ obręcz o promieniu y, grubości dy a wysokości $d\xi$, to siła między drobinami w dv a drobinami w obręczy tej zawartemi wynosi:

$$\frac{dx\,ds\,\varrho}{m}\cdot\frac{2\pi y\,dy\,d\xi\,\varrho}{m}\cdot f(r)\frac{\xi}{r}$$

Całkując to wyrażenie otrzymamy siłę wywieraną przez drobiny ku środkowi, czyli naprężenie drobin wywierane na ds.

$$\int_{x=0}^{\infty}\frac{ds\,dx\,\varrho}{m}\int_{\xi=-x}^{\infty}\int_{y=0}^{\infty}\frac{2\pi y\,dy\,d\xi\,\varrho}{m} f(r)\frac{\xi}{r}$$

$\int_{y=0}^{\infty} 2\pi y\, dy$ określa całą ilość obręczy w górze,

$\xi \ldots -x \ldots \infty$ t. j. od odstępu x od ściany do ∞, gdy przyjmiemy, że gaz sięga w górę do ∞

wreszcie $x \ldots 0 \ldots -\infty$ t. j. sumujemy to wszystko od ściany do ∞ w górę

Wyrażenie to dla znanego $f(r)$ ma wartość:

$$\int_{x=0}^{\infty} \frac{ds\,dx\,\varsigma}{m} \int_{\xi=-x}^{\infty} \int_{y=0}^{\infty} \frac{2\pi y\,dy\,d\xi}{m} \varsigma\, f(r) \frac{\xi}{r} = ds\,\varsigma^2 A$$

Jeżeli $ds = 1$, to ciśnienie to na $1\,cm^2$ ku środkowi, czyli ciśnienie wewnętrzne, jak je nazywa Van der Waals, wynosi:

$$\pi = \varsigma^2 A = \frac{a}{v^2}$$

Ciśnienie to działa w tym samym kierunku, co p, potrzebne dla utrzymania drobin w naczyniu, więc należy je dodać do p i mamy w ten sposób

równanie Van der Waalsa:

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{R\Theta}{v-b}$$

Co do równania: $p = \frac{R\Theta}{v}\left[1+\frac{b}{v}+\frac{5}{8}\left(\frac{b}{v}\right)^2 - \right] - \frac{a}{v^2}$, to Jäger, uwzględniając trzy pierwsze składniki powyższego szeregu otrzymuje wzór:

$$p + \frac{a}{v^2} = R\Theta \frac{v^2}{\left(v-\frac{b}{4}\right)^4}$$

Wzór ten jest dokładniejszy od wzoru Van der Waalsa, bo u Van der Waalsa uwzględnione są tylko dwa pierwsze dodajniki:

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{R\Theta}{v}\left[1+\frac{b}{v}\right] = \frac{R\Theta}{v}\cdot\frac{1}{1-\frac{b}{v}} = \frac{R\Theta}{v-b}$$

Lecz i Jägera wzór nie lepiej zdaje sprawę, a z tego musimy wnioskować, że założenia są fałszywe.

Wprost przeciwne poprzedniemu założenia robi Reinganum. On przyjmuje, że sfera działania sił przyciągania

jących jest bardzo mała i na tej podstawie przy pomocy twierdzenia o silniku (twierdzenie to można tu stosować, bo ono jest niezależne od rodzaju przyjętych sił), otrzymuje równanie:

$$p = \frac{R\Theta}{v} + \frac{R\Theta b\, e^{\frac{c}{\Theta}} - \varphi(\Theta)}{v^2}$$

Jednak i to równanie nie jest dobre i zdaje się, że gaz zachowuje się pośrednio między tem, czego żąda Van der Waals a tem, czego Reiganum, t. z. w sferze działania każdej drobiny znajduje się skończona mała ilość drobin.

Stałe a, i b z równania Van der Waalsa.

$$p = \frac{R\Theta}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

Stałą a możemy obliczyć na podstawie pracy, którą potrzeba wykonać dla przezwyciężenia ciśnienia pewnętrznego

i wewnętrznego podczas parowania. Gdy warstwa zewnętrzna cieczy paruje, równocześnie odstępy drobin wzrastają przeciwnie do ciśnienia, które działa ku środkowi masy gazu. Praca wykonana wbrew ciśnieniu jest równoważna z ciepłem parowania. K

$$r = \int_{v_c}^{v_p} \left(p + \frac{a}{v^2}\right) dv.$$

Całkujemy w granicach v_c, v_p t.z. od objętości cieczy do objętości pary. Podczas parowania ciśnienie zewnętrzne atmosferyczne pozostaje stałe, możemy więc napisać:

$$K = p \int_{v_c}^{v_p} dv + a \int_{v_c}^{v_p} \frac{dv}{v^2} =$$

$$= p\,(v_p - v_c) - a \frac{1}{v}\Big|_{v_c}^{v_p} = p(v_p - v_c) + a\left(\frac{1}{v_c} - \frac{1}{v_p}\right)$$

Np: dla wody: $r = 536\,cal = 536 \cdot 4{,}2 \cdot 10^7\,erg$

$p = 1$ atmosfera $= 10^6$ dyn

$v_c = 1 cm^3 \quad v_p = 1600 cm^3$

$v_c \ll v_p \quad \frac{1}{v_p} \ll \frac{1}{v_c}$

$a \neq 2000 \cdot 10^7$ jednostek pracy

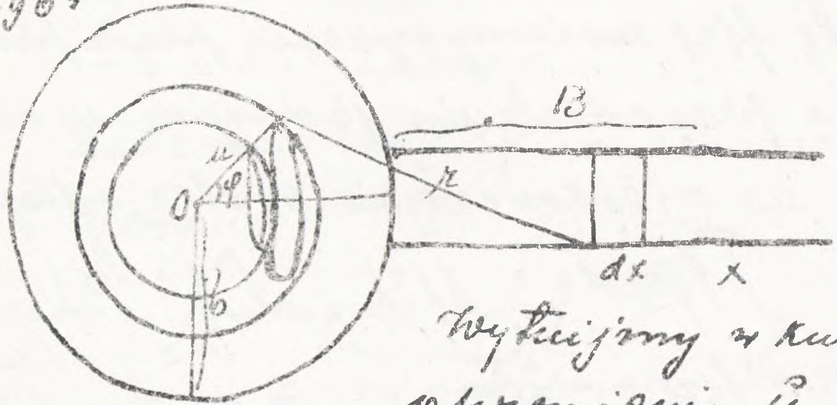
Ciśnienie na powierzchni wody działające $\frac{a}{v^2} = 20.000$ atmosfer, bo $v_{wody} = 1$.

Rozumiemy teraz, dlaczego podczas ściskania gazu aż do skroplenia ściśliwość jego coraz bardziej maleje. Przy skropleniu wytwarza się bowiem ciśnienie wewnętrzne kilku tysięcy atmosfer.

Dla różnych temperatur a powinno być stałe, tymczasem doświadczenie pokazuje, że tak nie jest. Van der Waals wykonał obliczenia stałej „a" i „b" opierając się na teoryi włoskowatości. – Weźmy pod uwagę wewnątrz cieczy kulę

o promieniu b i walec o wielkiej długości B (fig 63). Chodzi o siłę przyciągania wywieraną wzajemnie przez kulę i walec na siebie

fig 63



Wytnijmy z kuli warstwę o promieniu u i z tej warstwy obręcz. Początek współrzędnych niech będzie w środku kuli O, a oś walca (B) niech ma kierunek osi odciętych X

Siła pomiędzy obręczą i elementem walca działająca wynosi: $m_1 m_2 f(r)$, gdzie m_1 = masa obręczy, m_2 = masa elementu walca, $f(r)$ = siła działająca między jednostkowemi masami, znajdującemi się

w odstępie r od siebie.

$m_1 = dv_1 \varrho = 2\pi u^2 \sin\varphi\, d\varphi\, u\, du\, \varrho$

$m_2 = dv_2 \varrho = \varrho\, d\omega\, dx$; $d\omega$ = podstawa uważanego walca.

Siłę $f(r)$ możemy wyrazić przez pracę wykonaną przy oddalaniu jednej masy od drugiej na nieskończenie wielką odległość. Praca ta: $\int_r^\infty f(r)\, dr = \chi(r)$ $(\chi = \text{chi})$.

więc $f(r) = -\frac{\partial\chi}{\partial r}$ Siła zaś w kier. punktu x działająca będzie:

$$f_x(r) = f(r)\cos\Theta = -\frac{\partial\chi}{\partial x} = -\frac{d\chi}{dr}\cdot\frac{\partial r}{\partial x}$$

Otrzymujemy więc na siłę między $dv_1\varrho$ a $dv_2\varrho$ wartość:

$$dF = -\int 2\pi u^2 \sin\varphi\, u\, d\varphi\, du\, \varrho \cdot \varrho\, d\omega\, dx \frac{\partial\chi}{\partial x}$$

$$dF = -2\varrho^2\pi\, d\omega \int_0^b u\, du \int_b^B dx \frac{\partial}{\partial x}\int_0^\pi u\chi \sin\varphi\, d\varphi$$

możemy tu napisać $\int_b^B dx \frac{d}{dx}\int^{\pi} u \sin\varphi \, d\varphi =$

$= \int_b^B dx \frac{\partial}{\partial x}\int_0^{\pi} \chi \mathring{u} \sin\varphi \, d\varphi$, bo w całce $\int_0^{\pi} \chi u \sin\varphi$ zmienną jest tylko φ, zaś χ i $\mathring{u}$ uważamy za stałe.

Według twierdzenia Carnotta mamy:

$$r^2 = u^2 + x^2 - 2ux\cos\varphi$$

$$2r\,dr = 2ux\sin\varphi \, d\varphi$$

$$u\sin\varphi \, d\varphi = \frac{r\,dr}{x}$$

przeto: $\int_0^{\pi} \chi \mathring{u}\sin\varphi \, d\varphi = \int_{-u+x}^{\mathring{u}+x} \chi \frac{r\,dr}{x}$

granice są tu od $x-u$ do $x+u$, bo, gdy $\varphi = 0$, to (z twierdzenia Carnotta) $r = -\mathring{u}+x$

gdy $\varphi = \pi$, $r = u+x$

$$\int_{-u+x}^{u+x} \chi \frac{r\,dr}{x} = \frac{1}{x}\int_{-u+x}^{x+u} \chi r\,dr = \frac{1}{x}\left[\psi(x+\mathring{u}) - \psi(x-u)\right].$$

jeżeli: $\int \chi(r)\, r\,dr = \psi(r)$.

$$dF = -2\pi\varrho^2 do \int_0^b u\,du \int_b^B dx \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{1}{x}\left(\psi(x+\mathring{u}) - \psi(x-u)\right)\right] =$$

$$= -2\pi\varrho^2 do \int_0^b u\,du \left\{\frac{1}{x}\left[\psi(x+u) - \psi(x-u)\right]\right\}\Big|_b^B =$$

$$= -2\pi\varrho^2 d\sigma \int_0^b u\,du \left\{ \frac{1}{B}\left[\psi(B+u) - \psi(B-u)\right] - \frac{1}{b}\left[\psi(b+u) - \psi(b-u)\right] \right\} =$$

$$= -2\pi\varrho^2 d\sigma \int_0^b u\,du \left[\frac{1}{B}\psi(B+u) - \frac{1}{B}\psi(B-u) - \frac{1}{b}\psi(b+u) + \frac{1}{b}\psi(b-u) \right]$$

$\chi(r)$ przedstawia pracę wykonaną przeciw siłe atrakcyi międzydrobinowej, ponieważ siła ta jest znikająco mała, drobiny już w odległościach nieco większych, niż rozmiary drobin (10^{-5} cm), więc $\chi(r) = 0$ dla wszystkich r z wyjątkiem bardzo małych $< 10^{-5}$ cm. Wskutek tego i funkcya $\psi(r)$ będzie znikać dla $r > 10^{-5}$.

W ostatnim wzorze na dF mamy pod całką funkcyę ψ dla argumentów $B+u$, $B-u$, $b+u$, $b-u$.

Trzy pierwsze argumenty są wielkie, więc funkcya na tych miejscach znika, czwarty argument $b-u$, dla u zbliżającego się do b może być bardzo

mały.

Uwzględniając to mamy:

$$dF = -2\pi\varrho^2 do \int_0^b u\,du\,\frac{1}{b}\,\psi(b-u)$$

$$dF = -\frac{2\pi\varrho^2 do}{b}\int_0^b \psi(b-u)\,u\,du$$

Kładziemy $b-u = z$; $u = b-z$, $du = -dz$

granice: dla $u = 0$, $z = b$, $u = b$, $z = 0$

$$dF = \frac{2\pi\varrho^2 do}{b}\int_b^0 (b-z)\,\psi(z)\,dz =$$

$$= \frac{2\pi\varrho^2 do}{b}\int_0^b z\,\psi(z)\,dz - 2\pi\varrho^2 do\int_0^b \psi(z)\,dz.$$

Wartości tych całek zależą od rozmiarów kuli. Przyjmijmy, że kula ma rozmiary widzialne, więc b jest duże w porównaniu ze sferą działania sił międzydrobinowych. Siły te zmieniają się w obrębie sfery działania, poza nią nie zmieniają się, więc możemy dla funkcji ψ przyjąć $b = \infty$

(bardzo wielkie) i podstawić tę wartość w górnej granicy

więc: $dF = \frac{2\pi \rho^2 do}{\varepsilon} \int_0^{\infty} r\,\psi(r)\,dr - 2\pi\rho^2 do \int_0^{\infty} \psi(r)\,dr$;

położymy: $-2\pi \int_0^{\infty} \psi(r)\,dr = a$

$-\rho^2 \pi \int_0^{\infty} r\,\psi(r)\,dr = \alpha$ to:

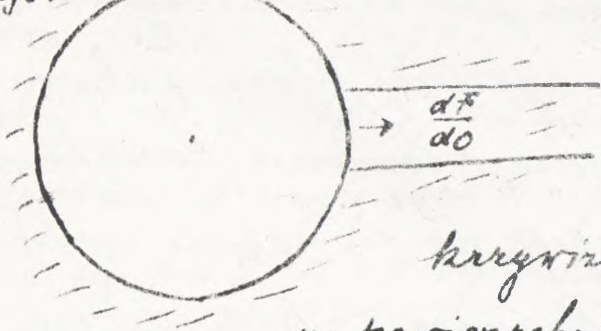
$$\frac{dF}{do} = a\rho^2 - \frac{2\alpha}{\varepsilon}$$

Jeżeli istnieje stan równowagi, to siła wypadkowa wewnątrz cieczy działająca musi być równoważona, w przeciwnym bowiem razie powstałoby przyspieszenie w elementarnym walcu.

$\frac{dF}{do}$ jest to siła, którą cała ciecz wywiera na jednostkowy walec. Jeżeli więc kula jest pusta, to $\frac{dF}{do}$ przedstawia siłę wywieraną na powierzchnię jej przez resztę cieczy. To jest według Van der Waalsa

ciśnienie wewnętrzne (fig 64.); $\frac{2\alpha}{b}$ zależy od

fig 64.



rozmiarów kuli. Jest to napięcie włoskowatości, bo zależy od krzywizny tej powierzchni. Więc na powierzchni krzywej ciśnienie $\frac{a}{v^2}$ zmniejsza się o wielkość $\frac{2\alpha}{b}$.

Jeżeli promienie krzywizny powierzchni są różne r i r', to ciśnienie wskutek napięcia powierzchniowego wynosi $\alpha\left(\frac{1}{r}+\frac{1}{r'}\right)$.
W wypadku kuli $r=r'$, u nas $r=r'=b$, więc: $\frac{2\alpha}{b}$ jest rzeczywiście napięciem powierzchniowem.

Gdybyśmy mieli $f(r)$ moglibyśmy obliczyć wielkości α i a. Odwrotnie z a i α obliczyć $f(r)$ jest zadaniem trudnem, bo mamy tu do czynienia z całkami

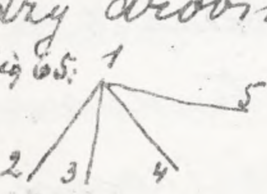
oznaczonemi.

Ciepło parowania jak widzieliśmy skła- da się z dwóch części: jednej która zużywa się na przezwyciężenie ciśnienia zewnętrznego: $p(v_p - v_c)$ i drugiej na ciśnienie wewnętrzne: $a\left(\frac{1}{v_c} - \frac{1}{v_p}\right)$. Różnicę $r - p(v_p - v_c)$ nazywają innere Verdampfungswärme, bo reszta pochodzi od międzydrobinowych sił przyciągania.

Praca drobin podczas parowania.

Weźmy pod uwagę ciecz składającą się z drobin w pewien sposób ułożonych i obliczmy energię wewnętrzną przedstawioną przez skupienie tych drobin. Między drobinami działają siły atrakcyji,

fig. 65:



których wielkość wynosi $m_s m_k f(r_{sk})$, gdzie $s \neq k$ są

znaczki odnoszące się do pojedynczych drobin 1, 2, 3, 4 .. (fig 65). Dla drobiny 1 i 2 mamy: $m_1 m_2 f(r_{12})$. Praca czyli potencyał drobiny 1 względem 2, gdy 1 drobina oddala się od 2 z odległości r_{12} na ∞ wynosi:

$$X_{12} = \int_{r_{12}}^{\infty} f(r_{12})\, dr\, m_1 m_2$$

Energia całego systemu drobin „W" będzie składać się z tych pojedynczych prac X.

$$W = X_{12} + X_{13} + X_{14} \dots + X_{21} + X_{23} \dots$$

Jeżeli drobina 1 z danej pozycyi oddala się w ∞, wskutek obecności innych drobin wykonać pracę: $w_1 = X_{12} + X_{13} + X_{14} \dots$ podobnie dla drobiny 2

$$w_2 = X_{21} + X_{23} + X_{24}$$

Podstawiając te „w" w „W" mamy:

$$W = \frac{w_1 + w_2 + \dots}{2} = \frac{\Sigma w}{2}$$

praca

podobnie jak w elektrostatyce energia $W = \frac{\Sigma eV}{2}$, gdzie e = ładunek, V = potencyał.

Wewnątrz cieczy wszystkie drobiny są równouprawnione t.z. owe v_s są wszystkie sobie równe. Różnica występuje tylko w warstwie zewnętrznej cieczy, gdzie drobiny podlegają nieco różnym siłom, niż te, które są wewnątrz. Pomijając cienką warstwę zewnętrzną w porównaniu z wielką ilością cieczy w wewnętrznej warstwie mamy:

$$2W = Nv \quad \text{gdzie } N = \text{liczba drobin}$$

$$\frac{2W}{N} = v$$

Jeżeli odniesiemy to do jednego grama cieczy, to według Van der Waalsa energia wewnętrzna (ciepło parowania) wynosi $v = \frac{2a}{nv^2}$

/ w $1 cm^3$ jest n drobin, więc w 1gr. nv drobin,

$$v = \frac{2W}{nv} = \frac{2 \cdot \frac{a}{v}}{nv} = \frac{2a}{nv^2}.$$

$$w = \frac{2am}{nmv^2} = \frac{2am}{v} \quad \text{bo } nmv = 1$$

$$a = \frac{wv}{2m}. \quad \text{Ciepło wewnętrzne parowania}: L_i = a\left(\frac{1}{v_c} - \frac{1}{v_p}\right)$$

$$L_i = \frac{1}{2m}\left(\frac{w_c v_c}{v_c} - \frac{w_p v_p}{v_p}\right) = \frac{1}{2m}(w_c - w_p)$$

Prężność pary nasyconej wznoszącej się nad daną cieczą według Boltzmanna

Weźmy pod uwagę 1 cm³ cieczy i 1 cm³ pary. Jakie jest prawdopodobieństwo, aby drobina była w fazie ciekłej, a jakie dla fazy gazowej?

Ponieważ drobiny posiadają rozmiary pewne, istnieje więc objętość, w której drobina uważana nie może znajdować się, mianowicie $\frac{4}{3}\pi\sigma^3 n$.

t.j. objętość zajęta przez n drobin.

Przestrzeń pozostała w 1 cm³ do dyspozycji wynosi: $1 - \frac{4}{3}\pi\sigma^3 n$ czyli $1 - \frac{2b}{v}$

bo: $b = 4n \cdot \frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 = n\, 4\, \frac{4}{3}\pi \frac{\sigma^3}{8} = \frac{2}{3} n \pi \sigma^3$

Przestrzeń więc wolna do dyspozycji w fazie ciekłej wynosi $1 - \frac{2b}{v_c}$, zaś w fazie

gazowej $1-\frac{2b}{v_p}$. Stosunek tych przestrzeni przedstawia stosunek prawdopodobieństwa, aby drobina była w fazie ciekłej $(p)_c$, do prawdopodobieństwa w fazie gazowej $(p)_p$

$$\left(1-\frac{2b}{v_c}\right):\left(1-\frac{2b}{v_p}\right)=(p)_c:(p)_p$$

Taki związek istnieje, gdy nie bierzemy pod uwagę sił przyciągających międzydrobinowych. Przy uwzględnieniu sił tych należy według twierdzenia Maxwell-Boltzmanna pomnożyć składniki, przedstawiające przestrzenie wolne, przez czynnik e^{-hU}

$$(p)_c:(p)_p=\left(1-\frac{2b}{v_c}\right)e^{-hU_c}:\left(1-\frac{2b}{v_p}\right)e^{-hU_p}$$

U_c i U_p przedstawiają energie potencyalne drobiny w stanie ciekłym i gazowym.

W stosunku prawdopodobieństw pozostają liczby drobin zawartych w odpowiednich fazach. —

Więc: $\left(1-\frac{2b}{v_c}\right)e^{-hU_c} : \left(1-\frac{2b}{v_p}\right)e^{-hU_p} = n_c : n_p$

$$n_c \cdot \left(1-\frac{2b}{v_p}\right)e^{-hU_p} = n_p\left(1-\frac{2b}{v_c}\right)e^{-hU_c}$$

Mnożąc obie strony przez m (masa drobiny), mamy ze względu, że $m.n_c = \frac{1}{v_c}$, $n_p \cdot m = \frac{1}{v_p}$:

$$\frac{1}{v_c}\left(1-\frac{2b}{v_p}\right)e^{-hU_p} = \frac{1}{v_p}\left(1-\frac{2b}{v_c}\right)e^{-hU_c}$$

$$(v_p - 2b) = (v_c - 2b)\, e^{-h(U_c - U_p)}$$

$$h = \frac{3}{m\bar{c}^2} = -\frac{1}{mR\Theta} \text{ według Maxwella.}$$

Różnica energii jest to samo, co różnica prac „W"

$$U_c - U_p = W_c - W_p = 2am\left(\frac{1}{v_c} - \frac{1}{v_p}\right)$$

$$\frac{v_p - 2b}{v_c - 2b} = e^{-\frac{1}{mR\Theta}\, 2am\left(\frac{1}{v_c}-\frac{1}{v_p}\right)}$$

$$\lg\frac{v_p - 2b}{v_c - 2b} = \frac{2a}{R\Theta}\left(\frac{1}{v_p} - \frac{1}{v_c}\right)$$

$$a\left(\frac{1}{v_p} - \frac{1}{v_c}\right) = \frac{R\Theta}{2}\lg\frac{v_p}{v_c}\left[\frac{1-\frac{2b}{v_p}}{1-\frac{2b}{v_c}}\right] =$$

$$= \frac{R\Theta}{2}\left[\lg\frac{v_p}{v_c} + \lg\frac{1-\frac{2b}{v_p}}{1-\frac{2b}{v_c}}\right] =$$

$$= \frac{R\Theta}{2}\left[\lg\frac{v_p}{v_c} + \lg\left(1-\frac{2b}{v_p}\right)\left(1-\frac{2b}{v_c}\right)^{-1}\right]$$

jeżeli $b << v$, to możemy $\lg(1-\frac{2b}{v_p})(1-\frac{2b}{v_c})^{-1}$ rozwinąć i otrzymujemy:

$$a\left(\frac{1}{v_p}-\frac{1}{v_c}\right)=\frac{R\Theta}{2}\left[\lg\frac{v_p}{v_c}+2b\left(\frac{1}{v_c}-\frac{1}{v_p}\right)\right]$$

4.) więc: $L_i = a\left(\frac{1}{v_p}-\frac{1}{v_c}\right)=\frac{R\Theta}{2}\left[\lg\frac{v_p}{v_c}+2b\left(\frac{1}{v_c}-\frac{1}{v_p}\right)\right]$

Jeżeli znamy wielkości a i b z równania Van der Waalsa, możemy obliczyć dla danego Θ prężność pary nasyconej nad daną cieczą. Mamy bowiem według Van der Waalsa:

$$p_c v_c = -\frac{a}{v_c}+\frac{R\Theta}{v_c-b}v_c \text{ dla cieczy wrzącej}$$

$$p_p v_p = -\frac{a}{v_p}+\frac{R\Theta}{v_p-b}v_p \text{ dla pary}$$

ale $p_p = p_c = p$

1) $p v_c = -\frac{a}{v_c}+\frac{R\Theta}{v_c-b}v_c$

2) $p v_p = -\frac{a}{v_p}+\frac{R\Theta}{v_p-b}v_p$ do tego dołączamy równanie (1)

3) $a\left(\frac{1}{v_p}-\frac{1}{v_c}\right)=\frac{R\Theta}{2}\left[\lg\frac{v_p}{v_c}+2b\left(\frac{1}{v_c}-\frac{1}{v_p}\right)\right]$.

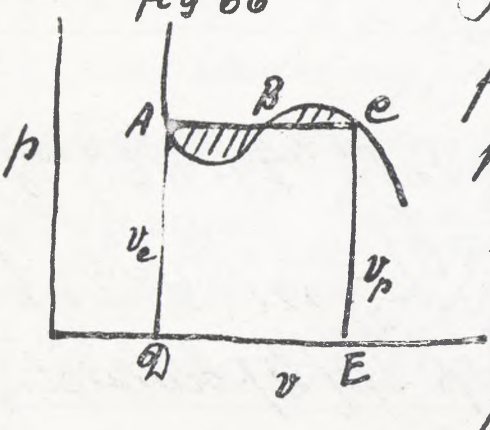
Aby znaleźć $p=f(\Theta)$ musielibyśmy wyrugować nieznane v_c i v_p, co

się zrobić nie da, ponieważ mamy do czynienia z przestępnem równaniem. Dlatego też obliczono tablice, które przedstawiają funkcyę $p = f(\theta)$

Okażemy teraz, że wzór (1) otrzymany na podstawie teoryi kinetycznej jest identyczny ze wzorem, który otrzymujemy w termodynamice.

Weźmy pod uwagę krzywą, przedstawiającą funkcyę $p = f(v)$ (fig 66)

fig 66



Rzeczywiste wrzenie jest przedstawione tą częścią krzywej, w której części obie ABA i BCB odcięte na krzywej przez prostą równoległą do osi v, są jednakowe, czyli tam, gdzie

$p(v_p - v_e) = \int_{v_e}^{v_p} p\,dv$; tu $p(v_p - v_e)$ przedstawia powierzchnię prostokąta ACDE, zaś $\int_{v_e}^{v_p} p\,dv$ powierzchnię $D\breve{A}\breve{B}CE$.

Według równania Van der Waalsa mamy:

$$p = -\frac{a}{v^2} + \frac{R\Theta}{v-b}$$

$$\int_{v_e}^{v_p} p\,dv = \frac{a}{v}\Big|_{v_e}^{v_p} + R\Theta\, lg(v-b)\Big|_{v_e}^{v_p}$$

$$\int_{v_e}^{v_p} p\,dv = a\left[\frac{1}{v_p} - \frac{1}{v_e}\right] + R\Theta\, lg\left(\frac{v_p - b}{v_e - b}\right)$$

Odejmując zaś 1 od 2 mamy:

$$p(v_p - v_e) = \frac{R\Theta}{v_p - b} v_p - \frac{a}{v_p} - \frac{R\Theta}{v_e - b} v_e + \frac{a}{v_e}$$

Dla punktu wrzenia mamy według (A)

$$p(v_p - v_e) = \int_{v_e}^{v_p} p\,dv$$

czyli

$$\frac{R\Theta}{v_p - b} v_p - \frac{a}{v_p} - \frac{R\Theta}{v_e - b} v_e + \frac{a}{v_e} = a\left[\frac{1}{v_p} - \frac{1}{v_e}\right] + R\Theta\, lg\, \frac{v_p - b}{v_e - b}$$

$$a\left[\frac{1}{v_e} - \frac{1}{v_p}\right] - a\left[\frac{1}{v_p} - \frac{1}{v_e}\right] = R\Theta\left[-\frac{v_p}{v_p - b} + \frac{v_e}{v_e - b}\right] + R\Theta\, lg\, \frac{v_p - b}{v_e - b}$$

$$2a\left[\frac{1}{v_e} - \frac{1}{v_p}\right] = R\Theta\left[\frac{1}{1 - \frac{b}{v_e}} - \frac{1}{1 - \frac{b}{v_p}}\right] + R\Theta\, lg\, \frac{v_p}{v_e} + R\Theta\, lg\, \frac{1 - \frac{b}{v_p}}{1 - \frac{b}{v_e}}$$

$$2a\left(\frac{1}{v_e}-\frac{1}{v_p}\right)=R\Theta\left[\frac{1}{1+\frac{b}{v_e}}-\frac{1}{1-\frac{b}{v_p}}\right]+R\Theta\left[lg\frac{v_p}{v_c}+lg\frac{1-\frac{b}{v_p}}{1-\frac{b}{v_e}}\right]$$

$$lg\frac{1-\frac{b}{v_p}}{1-\frac{b}{v_e}}=lg\left(1-\frac{b}{v_p}\right)\left(1-\frac{b}{v_e}\right)^{-1}$$

pod założeniem, że $b << v$; rozwijając logarytm, otrzymamy $= b\left(\frac{1}{v_c}-\frac{1}{v_e}\right)$; czynnik zaś $\frac{1}{1+\frac{b}{v_g}}-\frac{1}{1-\frac{b}{v_c}}=\frac{1}{v_c}-\frac{1}{v_p}$

$$2a\left(\frac{1}{v_e}-\frac{1}{v_p}\right)=R\Theta\left[b\left(\frac{1}{v_e}-\frac{1}{v_p}\right)\right]+R\Theta\left[lg\frac{v_p}{v_c}+b\left(\frac{1}{v_c}-\frac{1}{v_p}\right)\right]$$

$$2a\left(\frac{1}{v_e}-\frac{1}{v_p}\right)=R\Theta\left[2b\left(\frac{1}{v_c}-\frac{1}{v_p}\right)\right]+R\Theta\, lg\frac{v_p}{v_c}$$

$$a\left(\frac{1}{v_e}-\frac{1}{v_p}\right)=\frac{R\Theta}{2}\left[lg\frac{v_p}{v_c}+2b\left(\frac{1}{v_c}-\frac{1}{v_p}\right)\right]$$

$$a\left(\frac{1}{v_p}-\frac{1}{v_e}\right)=\frac{R\Theta}{2}\left[lg\frac{v_p}{v_c}+2b\left(\frac{1}{v_p}-\frac{1}{v_e}\right)\right]$$

Widzimy, że ostatni wzór jest identyczny z wzorem (1). Ztąd wniosek, że rozważania kinetyczne potwierdzają wzór Maxwella: $p(v_p-v_c)=\int_{v_c}^{v_p} p\,dv$.

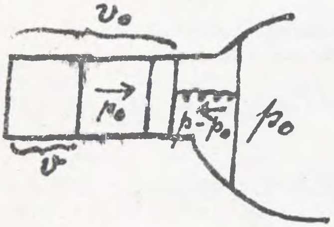
O zboczeniach od normalnych stanów

W ostatnich latach zajmowano się

kwestya, do jakiej granicy prawa termodynamiki są jeszcze ważne. Z H teoremu Boltzmanna wypływa zgodność termodynamiki z teoryą kinetyczną, bo funkcya H odpowiada entropii i stan równowagi termodynamicznej jest zarazem stanem najprawdopodobniejszym. Musimy jednak uważać, że prócz stanów najprawdopodobniejszych są również mniej prawdopodobne. Przy każdem zjawisku zależnem od prawdopodobieństwa są zboczenia przypadkowe, które musiałyby być niezgodne z termodynamiką. Że niespostrzegamy tych zboczeń, pochodzi stąd, iż one są bardzo drobne. Występuje kwestya, czy mogą być zjawiska, przy których zboczenia od stanu normalnego mogłyby się uwydatnić. –

Zboczenia gęstości gazu.

Weźmy pod uwagę walec, połączony z wielkim rezerwoarem, napełnionym gazem o prężności p_0 (fig 67). W walcu zamykamy



1 gram gazu, tak, że normalna jego prężność była p_0, objętość v_0. Wskutek nieregularnych uderzeń drobin gazu o tłok nie pozostanie tłok w normalnej pozycji, lecz będzie odbywał wahania, bo wskutek nieregularności uderzeń będzie przy tłoku chwilowo mniej gazu, chwilowo więcej, niż wypada na prężność p_0. Z czasem wprawdzie wahania te zanikną, chwilowo jednak są odstępstwa.

Ściskajmy teraz izotermicznie tłok, aż do objętości v, a prężności p. Nadmiar ciśnienia $p-p_0$ niedozwala

wtłaczać tłoka dalej. Jeżeli przyczepimy sprężynę (fig 67), która będzie tak działać, że równoważy ten nadmiar ciśnienia $p-p_0$, wówczas wszystkie pozycye tłoka w walcu będą równie prawdopodobne, nie będzie bowiem siły, któraby starała się tłok zepchnąć do normalnej pozycyi. Prawdopodobieństwo objętości v w walcu będzie proporcyonalne do objętości $W(v)dv = a\,dv$ a = czynnik proporcyonalności.

Jeżeli usuniemy sprężynę, wówczas przy wtłaczaniu tłoka wchodzi w rachubę energia potencyalna U wskutek zmiany pozycyi tłoka. Energia ta ma wartość:

$$U = \int_v^{v_0} (p-p_0)\,dv,$$ bo t. j. praca wykonana przy ściskaniu, czyli siła $(p-p_0)$

rury droga dv.

Według Boltzmanna przy istnieniu energii potencyalnej prawdopodobieństwo objętości v... v+dv maleje w stosunku e^{-hU}

$$W(v)dv = a e^{-hU} dv$$

$h = \frac{1}{mR\theta}$ $\frac{1}{m} = \nu$ ilość drobin w 1gr. gazu.

$h = \frac{\nu}{R\theta}$. My odejmujemy ciśnienie stężyny $(p-p_0)$, więc tak jakbyśmy dodali z przeciwnej strony siłę tę ze znakiem przeciwnym.

$$W(v)dv = a e^{-\frac{\nu}{R\theta}U} dv = a e^{+\frac{\nu}{R\theta}\int_v^{v_0}(p-p_0)dv}$$

Odstępstwa chwilowe p od normalnej prężności p_0 są bardzo małe $p = p_0 + \Delta p_0$, możemy więc p rozwinąć: $p = f(v)$

$$p = p_0 + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_0 (v-v_0) + \frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_0 (v-v_0)^2 + \dots$$

$$\int_v^{v_0}(p-p_0)dv = \int_v^{v_0}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_0 (v-v_0)dv + \frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_0 (v-v_0)^2 dv \dots\right]$$

w przybliżeniu:

$$\int_v^{v_0}(p-p_0)dv = \int_v^{v_0}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_0 (v-v_0)\,dv =$$

$$=\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_0\int_v^{v_0}(v-v_0)\,dv=\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_0\left[\frac{v^2}{2}-v_0 v\right]_v^{v_0}=$$

$$=\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_0\left(v_0 v-\frac{v^2}{2}-\frac{v_0^2}{2}\right)=-\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_0\frac{(v_0-v)^2}{2}$$

$$W(v)\,dv=a\,e^{-\frac{V}{R\theta}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_0\frac{(v_0-v)^2}{2}}dv=a\,e^{-\frac{V}{R\theta}C\frac{(v_0-v)^2}{2}}$$

$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_0=C$ (constans), przyjmijmy $v=v_0(1+\delta)$, gdzie δ oznacza chwilowe zgęszczenie lub rozrzedzenie gazu, to:

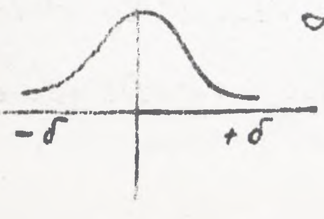
$$W(v)\,dv=a\,e^{-\frac{V}{R\theta}C\frac{v_0^2\delta^2}{2}}dv$$

$$R\theta=p_0 v_0$$

$$W(v)\,dv=a\,e^{-\frac{VC}{p_0}\cdot\frac{v_0\delta^2}{2}}dv=a\,e^{-\frac{CVv_0}{2p_0}\cdot\delta^2}dv$$

Zboczenia chwilowe od gęstości względnie objętości są przedstawione przez krzywą Laplace'a.

Dla $\delta=0$ mamy normalną gęstość (fig: 68). Zboczenia od normalnego stanu są tem większe, im mniejszy współczynnik przy δ^2.



W tym współczynniku $\frac{\nu v_0 C}{2 p_0}$, v_0 i p_0 są dane jako normalna objętość i prężność, tylko ν ilość drobin przy danej temperaturze musi- na dowolnie dobrać. Im ν jest mniejsze tem większe prawdopodobieństwo zboczenia danego od normalnej gęstości. To wynika wprost z zasady rachunku prawdopodobieństwa, gdyż im więcej drobin, tem bardziej stan chwilowy zbliżony jest do najprawdopodob- niejszego stanu. Przeciętne zboczenie $\bar{\delta}$ ma wartość:

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{2}{\nu \pi}}$$

ν = liczba drobin normalnie przypadających na tę objętość, której zboczenia chwilowe obliczamy.

Wyobraźmy sobie kostkę bardzo małą o długościach krawędzi rzędu dłu-

gości fal świetlnych, więc $\frac{0{\cdot}6}{10^4}$ cm.

Objętość kostki $v = \frac{(0{\cdot}6)^3}{10^{12}}$;

w 1 cm³ ilość drobin wynosi $4 . 10^{19} = n$

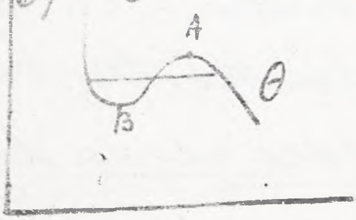
$nv = V = 9 . 10^6 \neq 10^7$.

Przeciętne zboczenie więc:

$$\bar{\delta} = \sqrt{\frac{2}{3 . 10^7}} = 3 . 10^{-4}$$

Zboczenia przeciętne są więc mniejsze, niż tysiączna część normalnej gęstości, więc są za małe, aby je można dostrzedz przy pomiarach. Dlatego zwykle obliczając objętość 1 gr. gazu otrzymujemy normalną objętość. Im mniejsza objętość dana, tem większe zboczenia od normalnego stanu, bo wtedy V jest małe.

fig: 69



Przedstawmy sobie izotermę (Θ) charakteryzującą stan gazu $p = f(v)$, według Van

der Waalsa (fig 69). Gdy po takiej krzywej dążymy do maximum w A, lub minimum w B, to tam $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$.

W szeregu $p = p_0 + (v - v_0)\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_0 \ldots$

pozostaje tylko druga i dalsze pochodne, gdy $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$: $p = p_0 + \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_0 \frac{(v - v_0)^2}{2!} \ldots$

W punkcie krytycznym, więc na krzywej $\Theta = \Theta_k$ mamy $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$ czyli

$$p = p_0 + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_0 (v - v_0)^3 \ldots$$

stąd: $W(v)\,dv = a e^{+h\int_v^{v_0}(p - p_0)\,dv} \cdot dv =$

$$= a e^{+\frac{v}{R\Theta}\int_v^{v_0}(p - p_0)\,dv} \cdot dv$$

$$v = v_0(1 + \delta)$$

$$p = p_0 + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right) \cdot v_0^3 \delta^3$$

$$\int_v^{v_0}(p - p_0)\,dv = \int_v^{v_0}\frac{(v - v_0)^3}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_0 dv = \frac{1}{3!}\int_x^0 x^3\,dx\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_0$$

Kładziemy: $(v - v_0) = x \qquad v = x + v_0$

$dv = dx$, dla $v = v$, $x = x$, dla $v = v_0$ $x = 0$

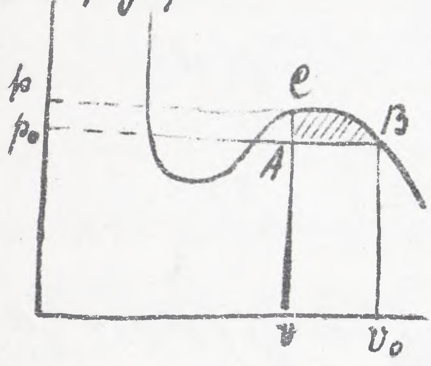
$$\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_0 \int_x^0 x^3\,dx = \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_0 \frac{x^4}{4}\Big|_x^0 = -\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_0 \frac{(v-v_0)^4}{4}$$

$$W(v)\,dv = a\,e^{-\frac{v}{R\theta}\cdot\frac{1}{4!}\left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_0\cdot v_0^4\,\delta^4}\cdot dy$$

Współczynnik przy δ^4 jest mniejszy, niż przy δ^3 i δ^2, dlatego odchylenia od normalnej gęstości są w punkcie krytycznym większe, niż poniżej punktu krytycznego.

Jeżeli przedstawimy sobie graficznie przebieg krzywej $p = f(v)$ (fig 70), to

fig 70



$\int_v^{v_0}(p-p_0)\,dv$ określa powierzchnię trójkąta ABC. W punkcie krytycznym krzywa jest równoległa do osi v i tam zboczenia przypadkowe są maksymalne, bo przy przesunięciu z p_0, v_0 na p, v powierzchnia $\int_v^{v_0}(p-p_0)\,dv$ jest znikająco

mała. To jest w związku ze zjawiskiem już dawniej spostrzeganem, mianowicie zjawiskiem opalescencyi występującem w punkcie krytycznym.

Mianowicie, gdy się w rurkach Naterera ogrzewa bezwodnik węglowy, to przy zbliżeniu się do punktu krytycznego występuje zmętnienie (opalescencya)

To zjawisko zbadali dokładnie Young i Travers. Główna trudność polega na utrzymaniu temperatury w pewnej wysokości i na tem, by można było zmieniać temperaturę w małych granicach $\theta_k - \frac{1}{100}$ ..... $\theta_k + (\frac{1}{100})^0$, do tego zaś potrzebne są dokładne termostaty. Promień świetlny przepuszczony przez opalizującą ciecz przedstawia się jak czerwony słup światła, odbity zaś przedstawia się fiołkowo. - Są to skutki

dyfrakcyi, którą Rayleigh tłumaczył nie-
bieską barwę nieba. Opalescencya wskazuje,
że znowu są drobne cząstki, uginające świat-
ło, mianowicie, gdy mamy obcych domie-
szek, to mogą to być bańki gazu w cieczy,
zaś w gazie krople cieczy. Ciecz zatem
w otoczeniu punktu krytycznego jest niejed-
norodna, bo obok fazy ciekłej istnieją tam
jakby drobne bańki gazu, analogicznie
gaz jest niejednorodny, bo obok fazy gazo-
wej istnieją krople cieczy.

Tłumaczenie tego zjawiska jest następujące:
W stanie krytycznym zboczenia od nor-
malnej gęstości są duże, więc oprócz cząstek
normalnych są także cząstki o gęstości
większej, niż zachowujące się jak ciecz i
z drugiej strony cząstki o mniejszej gęstości

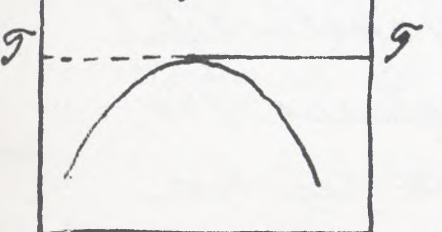
t.j. zachowujące się jak gaz. Te zboczenia można wygodnie skonstatować doświadczalnie według metody, podanej przez Rayleigha. To jest jedyny wypadek, gdzie można wykazać zboczenia od stanu normalnego, który według termodynamiki jest jedynie możliwym. Przemawia to na korzyść teoryi kinetycznej, niezgodnej w tym wypadku z termodynamiką.

Zjawisko opalescencyi występuje również w roztworach. Gdy zmieszamy np. anilinę i amylen, to w niższych temperaturach te dwie ciecze tworzą dwie oddzielne warstwy o różnych koncentracyach. Przy ogrzewaniu rozmiary warstw tych maleją, przy pewnej temperaturze powierzchnia graniczna nagle znika

a powyżej tej temperatury obie ciecze mię-
szają się w wszystkich możliwych stosunkach.
Przeciwnie przy wyższych temperaturach
zmieszane tworzą jednorodną ciecz, gdy
zaś ją oziębiamy, to przy pewnej tempera-
turze występuje zmętnienie cieczy i rozdział
na dwie warstwy (Trennungspunkt) Poło-
żenie tego punktu zależy od koncentracyi
stosunkowej obu cieczy

Jeżeli graficznie przedstawimy sobie przebieg
mieszania się aniliny z amylenem otrzymamy
krzywą (fig 71), która posiada punkt maksy-
malny t.j. punkt rozdzielenia. – Temperatura
odpowiadająca temu punktowi
nazywa się krytyczną tempe-
raturą rozdzielenia. Istnieje
tu ścisła analogia z parowa-

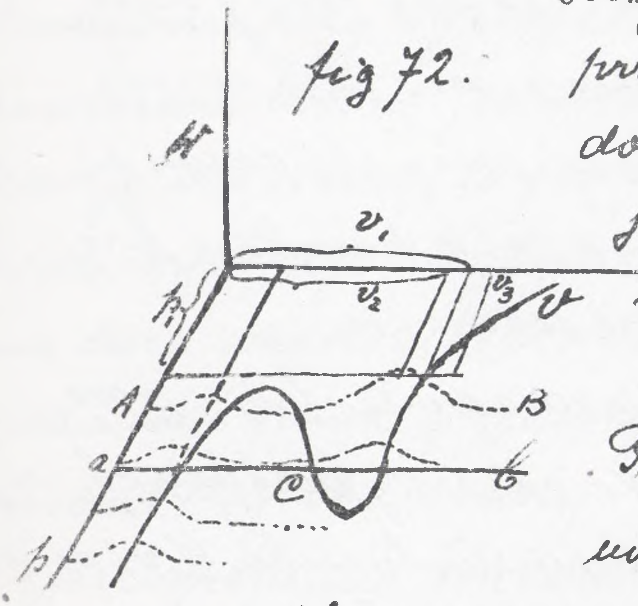
fig 71.



niem cieczy. Przy zbliżaniu się do punktu krytycznego różnica koncentracyi obu cieczy maleje, w punkcie krytycznym zaś obie ciecze zlewają się ze sobą; podobnie ciecz i para różnią się od siebie coraz mniej przy zbliżaniu się do punktu krytycznego, a w punkcie krytycznym zlewają się ze sobą.

Wykreślmy sobie diagram trójwymiarowy, mianowicie jako oś x wykreślmy objętości v, jako y prawdopodobieństwa W(v) a jako oś z prężności p. W płaszczyźnie XZ przedstawione są więc stany gazu przez krzywą Van der Waalsa t.z. przy danem ciśnieniu istnieje jakaś objętość v_1. Z powodu zboczeń jednak może tej danej prężności odpowiadać także objętość $v \gtrless v_1$. Te zboczenia są tem mniej prawdopodobne,

im większa jest ich wartość. Krzywa ciągła na fig 72 stawia stan gazu według Van der Waalsa. Krzywe kropkowane zaś przedstawiają prawdopodobieństwa odstępstw objętości gazu od normalnych objętości dla danego ciśnienia.



Prężność p_2 np. odpowiada normalna objętość v_1. Może jednak zdarzyć się, że do tej prężności p_1 należy nie v_1, lecz $v_1 - \Delta v_1 = v_2$ lub $v_1 + \Delta v_1 = v_3$. Prawdopodobieństwo tych objętości określa krzywa AB leżąca w płaszczyźnie równoległej do płaszczyzny Wv. Gdy po krzywej Van der Waalsa dochodzimy do punktu C, określonego prostą ∥ do v i wycinającą na

krzywej równe części, to prawdopodobieństwa aby substancya badana była w stanie ciekłym i w gazowym są jednakowe. Tam $\int_{v}^{v_0}(p-p_0)dv=0$

Są to najmniej prawdopodobniejsze stany, krzywa prawdopodobieństwa ma tam minimum.

Jeżeli prężność staje się większa, niż określona przez prostą ab, wówczas substancya może istnieć w stanie ciekłym i gazowym, jednak prawdopodobieństwo dla stanu ciekłego jest większe, niż dla gazowego. Przeciwnie zaś przy prężności niższej niż ta prężność, prawdopodobieństwo dla stanu gazowego jest większe, niż dla ciekłego jak to uwidocznione jest na krzywej AB.

Ruchy Browna

W roku 1827. spostrzegł Brown, botanik podczas badań mikroskopijnych,

że najmniejsze widzialne cząstki substancyi zawieszone w cieczy odbywają ciągłe ruchy. Podobne ruchy odbywają bańki gazu, znajdujące się w cieczach w kryształach wydrążonych. Jedni tłumaczyli sobie te ruchy w związku z ruchami atomowymi, drudzy przez drgania cieplne, inni znowu przez wpływy świetlne. W każdym razie jednak nie można ruchów tych tłumaczyć na podstawie energii. Przy ruchu bowiem musi się zużywać pewna energia, gdy więc wszystko jest w stanie równowagi, powinnyby te ruchy ustać z powodu braku źródła energii – tymczasem zaś trwają one bez przerwy, z wyjątkiem wtedy, gdy cząstki upadną na dno naczynia. —

Również zagadkową była powolna prędkość tych ruchów n.p. cząstki gumiguty poruszają się w wodzie z prędkością 3.10^{-4} cm/sek.

Według teoryi kinetycznej prędkość cząstek pewnej substancyi zawieszonych w cieczy powinna być większa, aniżeli wskazują doświadczenia.

Kropla suspendowana powinna się zachowywać jak drobina, jeżeli bowiem zderzeń międzydrobinowych jest bardzo dużo, to wielkość drobin nie zmienia ogólnego prawa rozkładu energii kinetycznej, więc przeciętna energia dużej cząstki powinna być taka jaka odpowiada temperaturze danej:-

Prędkości c dla różnych gazów są odwrotnie proporcyonalne do pierwiastków z ciężarów drobinowych: $c_1 : c_2 = \sqrt{m_2} : \sqrt{m_1}$

Ciężar drobinowy cząstki żywicy np. wynosi:

$\frac{4}{3} r^3 \pi \varrho = m_2$ ϱ dla żywicy prawie jak dla wody = 1

$r = \frac{1}{2} 10^{-4}$ cm

Dla powietrza: $m_1 = \frac{\varrho}{n} = \frac{0{\cdot}0013}{4.10^{19}}$

〃 〃 $c_1 = 480$ m/sek.

$$c_2 = \frac{c_1 \sqrt{m_1}}{\sqrt{m_2}} = 480.10^2 \sqrt{\frac{0{\cdot}0013}{4.10^{19}} \cdot \frac{3.10^{-12} \cdot 8}{4\pi}} \text{ cm}$$

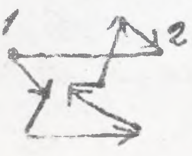
$$c_2 \doteq 0{\cdot}49 \text{ cm/sek.}$$

podczas gdy doświadczenia wykazują 3.10^{-4} cm/sek

Sądzono więc wskutek tych prędkości, że to nie są ruchy drobinowe.

W rzeczywistości jednak wychylenie cząstek, które my spostrzegamy nie pozwala nam obliczyć prędkości ich.

Jest to bowiem wychylenie wypadkowe w pewnym kierunku wskutek zderzeń z innemi drobinami (fig 73)

fig 73 

My dostrzegamy tylko powolne

przesunięcie z punktu 1 do 2.

Musimy więc przyjąć, że prędkości tych ruchów są znaczne, tylko przeciętne przesunięcie jest małe, podobnie jak przy zjawisku dyfuzyi.

Przesunięcie wypadkowe cząstek przy ruchach Browna.

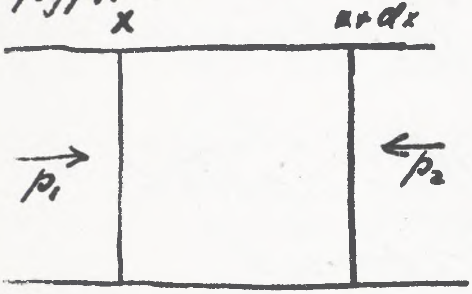
I. Metoda Einsteina.

Według Einsteina cząstki zawieszone wywierają pewne ciśnienie atmosferyczne [osmotyczne], podobnie jak substancya rozpuszczona. Według teoryi kinetycznej nie rozróżnia się w ogóle zawiesin od roztworów; różnica polega tylko na wielkości współczynników.

Wyobraźmy sobie ciecz, w której rozpuszczona jest jakaś substancya o różnej koncentracyi w kierunku osi x (fig. 74)

Weźmy pod uwagę dwa przekroje 1cm² odległe od siebie o dx. W tych przekrojach niech panują osmotyczne ciśnienia p_1 i p_2

Fig 74:



Ciśnienie osmotyczne jest określone równaniem:

$$p = vHT$$

gdzie v = ilość gramodrobin w 1cm³, $H = \mu R$ stała, wspólna dla wszystkich substancyj; T = temperatura. Niech w przekroju przy x będzie $v = v_1$, przy $x + dx$ $v = v_2$ to:

$$\frac{p_1 - p_2}{\partial x} = -\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{v_1 - v_2}{\partial x} HT = -\frac{\partial v}{\partial x} HT$$

Ta różnica ciśnień $(p_1 - p_2)$ dzielona przez odstęp obu przekrojów ∂x jest siłą na 1cm długości przypadającą i starającą się drobiny substancyj rozpuszczonej poruszyć w kierunku osi x.

Chodzi nam o to, ile drobin przejdzie przez 1cm długości. Jeżeli w jednej gramodrobinie jest N drobin, to w 1cm³ będzie ich νN.
Na długości 1cm działa siła: $-\frac{\partial \nu}{\partial x} HT$ na νN drobin, które tam są.
Na jedną działa więc siła:

$$F_x = -\frac{1}{\nu N}\frac{\partial \nu}{\partial x} HT.$$

Według prawa Stokesa prędkość drobiny poruszającej się w ośrodku lepkim wynosi:

$$v = \frac{F_x}{6\pi\mu r}$$, gdzie μ = współczynnik lepkości. Prawo to można stosować tylko wtedy, gdy r jest duże.

u nas $$v = -\frac{HT\frac{\partial \nu}{\partial x}}{\nu N 6\pi\mu r}$$

$$\nu v = -\frac{HT}{N 6\pi\mu r}\cdot\frac{\partial \nu}{\partial x}.$$

Równanie to ma kształt zasadniczego równania dyfuzyi. Mianowicie z prawa

strony mamy spad koncentracyi czyli jakiś współczynnik, z lewej zaś ilość gramodrobin w 1 cm³ pomnożona przez prędkość t.j. ilość gramodrobin przechodzących przez 1 cm² w jednostce czasu.

Mamy więc z porównania równania tego z równaniem dyfuzyi

$$D = \frac{RT}{6\pi\mu r N}.$$

Jeżeli r jest małe bardzo, wtedy obowiązujące prawo Stokesa nie jest usprawiedliwione, w tym wypadku i wzór ostatni jest tylko przybliżony.

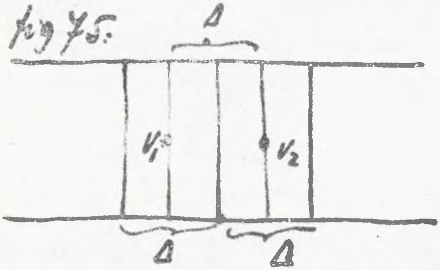
Według tego wzoru mamy: $D \sim \frac{1}{r}$.

Według Einsteina dyfuzya polega na tem, że każda drobina porusza się nieregularnie t.z. w najrozmaitszych kierunkach i z czasem oddala się od swej

pierwotnej pozycyi, aż z czasem wszystko się wyrówna według rachunku prawdopodobieństwa. Podczas, gdy zwykle uważa się dyfuzyę za wynik ciśnienia osmotycznego, wynika ona według powyższego poglądu z samodzielnych nieregularnych ruchów drobin.

Niech rzut drogi przebytej przez drobinę w czasie τ na oś x będzie Δ. Drobiny poruszają się jedne w prawą, drugie w lewą stronę. Chodzi o ilość ich przechodzącą przez przekrój $1 cm^2$. Objętość warstwy

fig 75.



o długości Δ (fig 75) będzie: $\Delta . 1 cm^3 = \Delta cm^3$. Jeżeli koncentracya w środku ciężkości takiej warstwy wynosi ν_2, to w warstwie tej jest $\Delta \nu_2$ drobin. Połowa z nich przechodzi na lewą stronę,

podobnie jak połowa drobin z lewej warstwy o koncentracyi v_1, przechodzi na prawą stronę

Ilość substancyi, przechodząca przez przekrój jest różnicą tych ilości:

$$\frac{\Delta v_1}{2} - \frac{\Delta v_2}{2} = \frac{\Delta}{2}(v_1 - v_2) = \frac{\Delta^2}{2} \cdot \frac{v_1 - v_2}{\Delta} = -\frac{\Delta^2}{2} \cdot \frac{\partial v}{\partial x},$$

bo $\frac{v_1 - v_2}{\Delta} = -\frac{v_2 - v_1}{\Delta} = -\frac{\partial v}{\partial x}$.

Taka ilość substancyi przechodzi w czasie τ. W jednej sekundzie zaś przechodzi $\frac{1}{\tau}$ część, więc $-\frac{\Delta^2}{2} \cdot \frac{1}{\tau} \cdot \frac{\partial v}{\partial x}$, to jest właśnie ilość dyfundującej substancyi: $-\mathfrak{D} \cdot \frac{\partial v}{\partial x}$.

$$-\frac{\Delta^2}{2} \cdot \frac{1}{\tau} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} = -\mathfrak{D} \cdot \frac{\partial v}{\partial x}$$

$$\Delta = \sqrt{2\tau\mathfrak{D}}$$

Droga zakreślona przez cząstki w kierunku osi x jest proporcyonalna do pierwiastka z czasu, jest to więc ruch nie prostolinijny, lecz zygzakowaty. Podstawiając $\mathfrak{D} = \frac{HT}{6\pi\mu r N}$, mamy:

$\bar{\Delta} = \sqrt{\tau \cdot \frac{HT}{3\pi\mu r N}}$

dla $\tau = 1$, $\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{HT}{3\pi\mu r N}}$ t.j. droga zakreślona w sekundzie; $H = R\mu = 8{\cdot}3 . 10^{7}$

dla wody $N = 8 . 10^{23}$, μ = lepkość $= 0{\cdot}0135$

$r = 0{\cdot}5 . 10^{-4}$ cm

$$\bar{\Delta} = 0{\cdot}8 . 10^{-4} \text{cm}$$

W przybliżeniu jest zgodne z doświadczeniem, które dało $\bar{\Delta} = 3 . 10^{-4}$ cm.

Jak widzimy $\Delta \sim \frac{1}{\sqrt{\mu}}$, co stwierdzono również doświadczalnie. W glicerynie np. ruchów tych dostrzedz nie można z powodu dużego μ, dopiero przy wysokiej temperaturze, gdzie μ maleje szybkość zwiększa się. Dalej widzimy, że prędkość tych ruchów niezależy od masy cząstek, tylko i od ich rozmiarów. Cząstki gazu i gumigutu poruszają się z jednakową pręd-

kością, byleby ich rozmiary (r) były jednakowe.

II Metoda bezpośrednia do obliczenia przesunięcia Δ polega na obliczeniu prawdopodobieństwa, że drobina po przebyciu pewnej liczby zygzaków wysunie się o dany kawałek w danym czasie. Metodą tą dochodzi się po zawiłych rachunkach do wzoru na prędkość cząstki v. Myśl przewodnia tej metody jest następująca:

Jeżeli prędkość początkowa cząstki wyrzuconej do jakiejś substancyi jest C, to prędkość ta zmienia się wskutek tarcia w sposób określony równaniem:

$$v = Ce^{-\frac{t}{\tau}}$$

gdzie t = czas, zaś współczynnik $\tau = \frac{M}{6\pi\mu r}$. Wzór więc nieco różny od podanego przez Einsteina

Ruchy Browna czerpią swą energię ze energii ciepłnej substancji. Gdybyśmy mieli sposób zebrania pracy, wykonanej przez cząstki podczas tych ruchów, moglibyśmy urządzić perpetuum mobile.

Są to bowiem ruchy ciągle odbywające się kosztem ciepła, pochodzącego ze źródła o jednostajnej temperaturze, a to jest niezgodne z drugą zasadą termodynamiki, według której ruchy te powinnyby z czasem ustać. — Ruchy te obserwuje się tylko przy drobnych cząstkach, jak tego wymaga teorja kinetyczna.

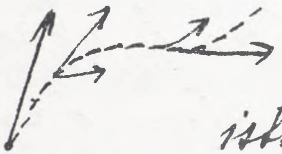
Widzimy, że wnioski teorji kinetycznej zostają potwierdzone wbrew termodynamice.

Według teorji kinetycznej jednak

powinna prędkość cząstek być stała. Pogodzić to można w ten sposób, że wskutek nieregularnych zderzeń drobin prócz ruchu prostolinijnego powstają ruchy poprzeczne tak, że suma wszystkich jest stała.

Droga w danym nabytym kierunku sumuje się z drogą odbywaną wskutek zderzenia (fig 76), wskutek czego powstaje

fig 76.



zakrzywiona droga.

Podobne ruchy muszą istnieć również w gazach według teoryi, a doświadczenia wykazały je w rzeczywistości np. cząstki dymu, drobne pyłki w powietrzu wykazują ruchy Browna.

Kwestya, czy istnieje zasadnicza różnica między roztworami a zawiesinami jest w związku z tem, że cząstki

zawieszone w cieczy uważany za mało różne co do masy od drobin.

Są tacy, którzy twierdzą, że istnieje zasadnicza różnica, że mianowicie zawiesiny nie okazują zjawiska ciśnienia osmotycznego, obniżenia punktu krzepnięcia, podwyższenia punktu wrzenia i t. d. Przewaga jednak jest po stronie tych, którzy tę różnicę uważają za ilościową tylko.

Istnieje więc i w zawiesinach ciśnienie osmotyczne, jak to mówi Einstein, a z tąd wypływa, że również obniżenie prężności pary i t. d. istnieje, że zaś nie spostrzega się tego, wynika stąd, że drobiny są duże a więc koncentracya drobin w takich zawiesinach jest mała. Obniżenie prężności pary zależy bowiem od stosunku

ilości gramodrobin w 1cm³ rozpuszczonej substancyi (n_1) i rozpuszczalnika (n_2).

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{n_1}{n_2}$$

Ponieważ masa gumiguty np. jest 10^{12} razy większa, niż masa drobiny gazowej, więc koncentracya drobinowa jest bardzo małym ułamkiem, co powoduje nieznaczne obniżenie punktu krzepnięcia w zawiesinach i roztworach kolloidalnych, które niektórzy uważają za identyczne z zawiesinami.

Obserwując jedno z tych zjawisk np. ciśnienie osmotyczne, można obliczyć wielkość cząstek.—

Vant-Hoff tłumaczy istotę ciśnienia osmotycznego na podstawie teoryi kinetycznej w następujący sposób:

Błony półprzepuszczalne tworzą jakby

sito, które przepuszcza drobiny rozpuszczal-
nika swobodnie, nie przepuszcza zaś drobin
substancyi rozpuszczanej, więc ciśnienie
na błonę wywierane pochodzi od rozpu-
szczonej substancyi. Jest to jedna raczej
uwidocznienie zjawiska, jak jego tłuma-
czenie. Trudno jest podać teoryi osmo-
tycznego ciśnienia, za mało bowiem wiemy
o istocie sił przyciągających międzydro-
binowych.

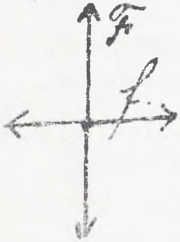
Ciała stałe.

Najmniej rozwinięta gałęzią jest fizyka
ciał stałych. Sutherland postawił wprawdzie
teoryę kinetyczną ciał stałych, lecz zu-
pełnie fałszywą.

Wyłania się tu kwestya, czy

międzydrobinowe siły są polarne, czy niepolarne t.z. czy są one funkcyą odległości i oryentacyi drobin, czy też tylko odległości. Siły polarne mają różne wielkości zależnie od kierunku (fig 77). -

fig 77



Poisson i Navier przyjęli założenie, że ciało składa się z drobin, pozostających w spoczynku i działających na siebie siłą o symetryi kulistej t.z. jednakową w każdym kierunku a zależną tylko od odległości drobin. Na podstawie tego założenia wyprowadzili oni równanie sprężystości o jednym niezależnym współczynniku. Nasze równania sprężystości posiadają dwa niezależne współczynniki: moduł Younga (E) i moduł skręceń (T),

podczas gdy u Poissona jeden z nich był funkcją drugiego niezależnego. Voigt przyjął siły pokarne i otrzymał równanie z dwoma niezależnymi współczynnikami. Obie jednak teorye Poissona i Voigta są statyczne, a nie kinetyczne. Należy przedewszystkiem określić, co to jest ciało stałe. Różnica ciał stałych i cieczy zdaje się być tylko ilościowa, w cieczach lepkich dadzą się bowiem spostrzedz ślady sprężystości postaci. - Różnica zasadnicza istnieje między ciałami bezpostaciowemi i krystalicznemi, należy więc rozróżniać ciała krystaliczne i niekrystaliczne i rozwinąć teoryę kinetyczną dla ciał krystalicznych a następnie dla niekrystalicznych. Rezultatem pozytywnym teoryi ciał stałych

jest prawo Dulonga i Petita, którego wytłumaczenie podali Richarz i Staigmüller.

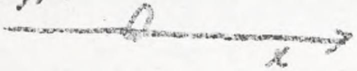
Prawo Dulonga i Petita

Prawo to brzmi: ciepło właściwe pierwiastków w stanie stałym jest odwrotnie proporcyonalne do ciężaru atomowego. –

Zasadnicze założenie polega na tem, że w ciałach stałych drobiny drgają około pewnej średniej pozycyi równowagi (inaczej bowiem nie moglibyśmy wytłumaczyć tego co nazywamy stałością).

Przyjmijmy, że drobina wychyla się

fig 78



w kierunku x (fig 78). Siła na nią działająca jest proporcyonalna do wychylenia $X = -\alpha x = m\frac{d^2x}{dt^2}$ więc: $-\alpha x = m\frac{d^2x}{dt^2}$. Całkując mamy: $x = a \sin \beta t$, podstawiając x w równaniu

po różniczkowaniu, otrzymujemy:

$$-\alpha a \sin\beta t = -m a \beta^2 \sin\beta t$$

$$\beta = \sqrt{\frac{\alpha}{m}}$$

$$\underline{x = a \sin\sqrt{\tfrac{\alpha}{m}}\, t}$$

Oznaczmy przez L energię kinetyczną, to

$$L = \frac{m}{2}\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = \frac{m}{2} a^2 \frac{\alpha}{m} \cos^2\sqrt{\tfrac{\alpha}{m}}\, t$$

Przeciętna energia kinetyczna w czasie ćwierć drgania $\left(\frac{T}{4}\right)$ ma wartość:

$$\bar{L} = \frac{1}{\frac{T}{4}}\int_0^{\frac{T}{4}} L\,dt = \frac{4}{T}\cdot\frac{a^2\alpha}{2}\int_0^{\frac{T}{4}}\cos^2\sqrt{\tfrac{\alpha}{m}}\, t\,dt$$

połóżmy: $\sqrt{\frac{\alpha}{m}}\,T = 2\pi$, $T = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{\alpha}{m}}}$, $\frac{T}{4} = \frac{\pi}{2\sqrt{\frac{\alpha}{m}}}$

$\sqrt{\frac{\alpha}{m}}\,t = \varphi$; $t = \sqrt{\frac{m}{\alpha}}\,\varphi$ $\quad dt = \sqrt{\frac{m}{\alpha}}\,d\varphi$

granice: dla $t = \frac{T}{4}$, $\varphi = \sqrt{\frac{\alpha}{m}}\,\frac{T}{4} = \frac{\pi}{2}$

bo $\sqrt{\frac{\alpha}{m}}\,T = 2\pi$

dla $t = 0$, $\varphi = 0$

$$\bar{L} = \frac{2\sqrt{\frac{\alpha}{m}}}{\pi}\cdot\frac{a^2\alpha}{2}\sqrt{\frac{m}{\alpha}}\int_0^{\frac{\pi}{2}}\cos^2\varphi\,d\varphi =$$

$$= \frac{a^2\alpha}{2}\int_0^{\frac{\pi}{2}}\cos^2\varphi\,d\varphi = \frac{a^2\alpha}{4}, \text{ bo } \int_0^{\frac{\pi}{2}}\cos^2\varphi\,d\varphi = \frac{\pi}{4}$$

$$\bar{L} = \frac{a^2\alpha}{4}.$$

Energia potencyalna zaś:

$$U = -\int X dx = \alpha\int x dx = \frac{\alpha x^2}{2} = \frac{\alpha}{2} a^2 \sin^2\sqrt{\frac{\alpha}{m}}\cdot t$$

Bierzemy znak — przed całką, bo $+\int X dx$ określa pracę wykonaną przy wsunięciu punktu do O, zaś przy wysuwaniu wykonujemy pracę $-\int X dx$.

$$\bar{U} = \frac{4}{T}\int_0^{\frac{T}{4}} U dt = \frac{4}{T}\,\frac{a^2\alpha}{2}\int_0^{\frac{T}{4}}\sin^2\sqrt{\frac{\alpha}{m}}\, t\, dt =$$

$$= \frac{a^2\alpha}{\pi}\int_0^{\frac{\pi}{2}}\sin^2\varphi\, d\varphi$$

ale $\int_0^{\frac{\pi}{2}}\sin^2\varphi\, d\varphi = \int_0^{\frac{\pi}{2}}\cos^2\varphi\, d\varphi = \frac{\pi}{4}.$

$$\bar{U} = \frac{a^2\alpha}{4}.$$

Przeciętna energia potencyalna i kinetyczna są więc przy tym ruchu jednakowe.

Stosujemy to do ciał stałych. Robi-

my przytem przypuszczenie, że w ciałach stałym, przynajmniej o ile chodzi o pierwiastki, drobiny i atomy są identyczne (więc pierwiastki jednoatomowe będą się przedewszystkiem stosowały do prawa Dulonga i Petita). Na to przypuszczenie nie mamy sprawdzenia dowodu, lecz pod tem założeniem tłumaczy się prawo Dulonga i Petita. Przynajmniej nie znamy zjawisk, któreby wskazywały u stałych ciał różnicę między drobinami i atomami. Powiemy więc, że nie drobiny, lecz atomy drgają około pewnej stałej pozycyi równowagi. Udzielamy ciału pewnej ilości ciepła, co spowoduje powiększenie energii kinetycznej atomów, proporcyonalne do powiększenia temperatury. Wskutek

wz. ogólu energii kinetycznej, wychylenia od pozycyi równowagi stanie się większe, więc i energia potencyalna, zależna od wielkości odchyleń, wzrośnie w tym samym ~~stosunku~~ stosunku. Suma energii obu rodzajów będzie więc równa podwójnej energii kinetycznej, a ilość ciepła, którego trzeba udzielić ciału, będzie dwa razy tak duża, jak energia kinetyczna, czyli ciepło właściwe jest dwa razy tak wielkie jak u ciał jednoatomowych, gdzie tylko energia kinetyczna wchodzi w rachubę.

Stosując twierdzenie o wiriale mamy:

$$\bar{L} = 3pv - \frac{1}{2}\sum(Xx+Yy+Zz)$$

Praca, którą przedstawia ciśnienie zewnętrzne (pv) jest u ciał stałych, przeciwnie jak u gazów minimalne w po-

równaniu z energią cieplną, zawarta wewnątrz więc pomijamy składnik 3pv.

Robimy teraz założenie, że siły x, y, z pochodzą od energii potencjalnej sprężystości t. z. że U jest funkcją jednorodną drugiego stopnia współrzędnych x, y, z.

$$U = a_{11} x_1^2 + a_{12} x_1 y_1 + a_{13} x_1 z_1 + a_{11}' x_1 x_2 \dots\dots$$

Dlatego zakładamy, że U jest funkcją jednorodną drugiego stopnia, bo wtedy siła na odpowiednie punkty $-\frac{\partial U}{\partial x_1}$ i $-\frac{\partial U}{\partial x_2}$ działająca jest funkcją pierwszego stopnia tych x, y, z a więc jest proporcjonalna do wychyleń. –

$$\bar{Z} = + \frac{1}{2} \sum \left(x_k \frac{\partial U}{\partial x_k} + y_k \frac{\partial U}{\partial y_k} + z_k \frac{\partial U}{\partial z_k} \right)$$

k oznacza tu odpowiedni atom.

Według twierdzenia Eulera dla funkcji

jednorodnych:

$$\sum\left(x_k \frac{\partial u}{\partial x} + y_k \frac{\partial u}{\partial y} + z_k \frac{\partial u}{\partial z}\right) = 2\mathring{U}$$

$$\bar{L} = \frac{1}{2}\, 2U = \bar{U}.$$

Ciepło właściwe powinno więc być dla pierwiastków w stanie stałym takie, jakby te pierwiastki w stanie gazowym były jedno-atomowe, więc: $c_v = \frac{3}{2} R$.

Takie jest ciepło właściwe ciał stałych, ponieważ wchodzi tu tylko energia cieplna wewnętrzna, a praca zewnętrzna jest tak mała, że może być pominięta.

$$R\mu = H \;;\; R = \frac{H}{\mu}$$

$c_v \mu = \frac{3}{2} H$; dla ciał stałych: $c_v \mu = 2\,\frac{3H}{2} = 3H$, według tego, co powyżej powiedzieliśmy H jest ogólna stała gazowa w jednostkach kalorycznych $= 6{\cdot}01$. Otrzymujemy więc prawo Dulonga i Petita: <u>$c_v \mu =$ Const</u>

Prawo to dla ciał bardziej złożonych jest ważne tylko w przybliżeniu. —

Krystalizacya.

Niektórzy twierdzą, że aby wytłumaczyć regularne kształty kryształów, musimy przyjąć siły polarne międzydrobinowe. Kelvin a przed nim Brave ogłosili badania, z których wynika, że gdybyśmy kule, jako modele osi niepolarnych, złożyli jak najbliżej siebie, wówczas powstanie agregat o strukturze krystalicznej (kombinacya sześcianu i ośmiościanu), czyli system regularny. Jeżeli mamy do czynienia z systemem nieregularnym, wówczas należy przyjąć, że składowe części agregatu mają kształty niekuliste, więc są

polanie. Złoto, srebro, miedź i.t.d. są agregatami mikrokrystalicznymi; składają się one z wielkiej ilości drobniutkich kryształów. Przy bliższem badaniu pokazało się, że mała ilość ciał znajduje się w stanie amorficznym, bezpostaciowym. Tamman uważa ciała amorficzne za ciecze podchłodzone, więc ciecze w których istnieje ogromne tarcie wewnętrzne. Wskutek nieregularności ułożenia drobin struktura ciał takich jest identyczna ze strukturą cieczy. -

Tamman uważa te ciała dlatego podchłodzonemi cieczami; - przez chłodzenie cieczy dochodzimy do punktu, gdzie ciecz zaczyna krystalizować, gdy zaś podchłodzimy taką ciecz, otrzymujemy ciało amorficzne.

Lehmann znalazł ciała ciekłe krystaliczne. Istnieje kilka substancyi chemicznych, które w pewnych warunkach okazują właściwości optyczne kryształów, mianowicie podwójnie załamują światło. Niektórzy uważają te substancye za mieszaniny ciał stałych i cieczy, Voigt zaś uważa własność podwójnego załamywania za dowód krystalicznej budowy tych ciał. -

Odstępstwa od prawa Dulonga i Petita

Mieliśmy przy wyprowadzaniu prawa Dulonga i Petita wzór:

$$\bar{L} = -\frac{1}{2}\Sigma(x_k X_k + y_k Y_k + z_k Z_k)$$

i pod założeniem, że U jest jednorodną funkcyą drugiego stopnia, czyli, że siły wewnętrzne są rodzaju siły sprężystości, otrzymaliśmy: $\bar{L} = \bar{U}$

jeżeli $\mathring{U}$ nie jest funkcyą drugiego stopnia wtedy drgania atomów nie będą sprężyste t.z. siła nie będzie funkcyą 1º stopnia.

$F_x = -\alpha x$ (dla drgań sprężystych)

lecz: $F_x = -\alpha x + \beta x^2 \dots$

Dla małych wychyleń x można przyjąć tylko pierwsze potęgi x i drgania takie będą sprężyste. – Dla większych x musimy uwzględnić wyższe potęgi i wtedy możemy energię potencyalną wyrazić w formie: $U = U_2 + U_3 + U_4 + \dots$

gdzie $U_2, U_3 \dots$ są funkcye jednorodne 2go, 3go, 4go .... stopnia.

Na podstawie twierdzenia Eulera mamy:

$$\bar{L} = +\frac{1}{2}\left[x_k \frac{\partial U_2}{\partial x} + y_k \frac{\partial U_2}{\partial y} + z_k \frac{\partial U_2}{\partial z} + x_k \frac{\partial U_3}{\partial x} + y_k \frac{\partial U_3}{\partial y} + z_k \frac{\partial U_3}{\partial z} \dots\right]$$

$$\bar{L} = \frac{1}{2}\left[2\bar{U}_2 + 3\bar{U}_3 + 4\bar{\mathring{U}}_4 + \dots\right]$$

$$\bar{L} = \bar{U}_2 + \frac{3}{2}\bar{U}_3 + 2\bar{\mathring{U}}_4 + \dots$$

Dalsze wyrazy $\frac{3}{2}U_3$, $2U_4$.... określają zboczenia od prawa Dulonga i Petita u ciał o mniejszym ciężarze atomowym. $\mathfrak{L}$ jak widzimy, jest jednakowe dla wszystkich atomów, te więc, które mają mniejszy ciężar atomowy, muszą mieć większą prędkość, aby $\mathfrak{L} = \frac{\mu}{2}\left(\frac{dx}{dt}\right)^2$ było stałe. Te więc oddalają się więcej od pozycji równowagi, więc dla nich x ma większą wartość, im większe zaś x, tem wyższe potęgi x w U przychodzą. W ten sposób tłumaczy Richarz przychodzenie dalszych wyrazów w wyrażeniu na U. Te zboczenia są tem większe im mniejsza objętość atomowa (t.z. objętość przypadająca na 1. atom danego ciała), wtedy bowiem atomy są tem bliżej skupione, ~~(im mniejsza objętość atomowa)~~ więc

zbliżają się przy wahaniach tem bliżej do sąsiednich atomów, co pociąga za sobą zmianę siły międzydrobinowej. Te teoretyczne wnioski doświadczenie potwierdziło.

W następującej tablicy ułożono ciała według wartości atomowego ciężaru (μ), przez α oznaczono objętość atomową

	μ	α	μc_v
Li	7	12	6·6
Beryl	9	5·6	3·6 … 5·3
Bor	11	4.	2·5 … 5·5
Węgiel	12	3·6	1·4 … 5·5
Na	23	24	6·7
Mg	24	14	6.
Al	27	11	5·7
Silicium	28	11	4·6 … 5·7
P	31.	13·5	5·6.

Największe wychylenie od teorytycznego $\mu c_v = 6{\cdot}01$ znajdujemy u węgla, który ma też najmniejsze $\alpha = 3{\cdot}6$

Więc teoretyczne wnioski są potwierdzone przez te wyniki doświadczalne. (Dla coraz cięższych metali odstępstwa są coraz mniejsze).

Tłumaczenie Richarza wydaje się zupełnie dobre i naturalne. Na wątpliwości naprowadza wielka zmienność ciepła c_v z temperaturą tak, że np. dla platyny i żelaza μc_v przy wysokich temperaturach dosięga liczby 12, przy niskich zaś jest mniejsze od 6, mianowicie dla żelaza przy temperaturze ciekłego powietrza $\mu c_v = 4$.

Tłumaczenie Richarza nie wydaje się

wije usprawiedliwione i zdaje się, że jest to w związku z rozszerzalnością termiczną ciał i pracą podczas rozszerzania wykonaną, czego Richarz nie uwzględnia.

Dowodem kinetyczności ciał stałych jest dyfuzya, która zwłaszcza u metali silnie występuje. Robert Austen np. mierzył dyfuzyę złota przez ołów, srebra przez miedź; podobnie Belgijczyk Spring badał tworzenie się aliażów metali; — zjawiska te wskazują, że istnieje w ciał stałych ciągły ruch międzydrobinowy. Metale sproszkowane i poddane wielkiemu ciśnieniu zachowują się prawie jak ciała ciekłe. Tworzą aliaże a nawet związki chemiczne.

Przewodnictwo elektryczności w gazach
Teorya jonów

Przewodnictwo elektryczności w gazach dostarcza nam wskazówek co do konstrukcyi drobinowej gazów. –

Już Faraday przypuszczał, że wytłumaczenie istoty elektryczności otrzymać można przez bliższe zbadanie przewodnictwa gazów. Początkowe badania w tym kierunku dotyczyły zależności odległości bicia iskry od potencyału i kształtu ciał, między któremi rozbrojenie zachodzi. Nagromadzono wprawdzie wielki materyał doświadczalny, nie umiano jednak wyprowadzić z tego ogólnych rezultatów. Pokazało się, że zjawisko przewodzenia w gazach jest ogromnie skomplikowane. –

Warburg np. zauważył, że ono występuje z opróżnieniem. Potencyał, który trwa przez dłuższy czas wywołuje powstanie iskry, nie wystarcza do jej wytworzenia, kiedy czas trwania jego jest zbyt krótki.

Dopiero teoryi jonów udało się wytłumaczyć dokładnie to zjawisko. Początki tej teoryi zawdzięczamy J. J. Thomsonowi: On przechylał się najpierw do teoryi chemicznej, mianowicie przypuszczał, że w gazach powstaje coś w rodzaju dyssocyacyi elektrolitycznej drobin. Doświadczenia jego wykazały elektrolizę pary HCl. Trudno jednak wytłumaczyć sobie, jak może para rtęci przewodzić elektryczność.

Drobiny rtęci są bowiem jednoato-

nowe, więc nie mogą rozkładać się na kationy i aniony – a mimo to przewodnictwo pary rtęci jest jakościowo tego samego rzędu, jak w gazach złożonych chemicznie. Wytłumaczenie znaleziono w zjawiskach Röntgena i dyssocyacyi elektronowej, polegającej na tem, że same atomy rozkładają się, albo od normalnego atomu odrywa się ładunek elektryczny ujemny, pozostawiając resztę z dodatnim ładunkiem.

Teoryą jonów zajmował się J. J. Thomson w latach 96–97, następnie J. Stark i inni.

Teorya ta rozróżnia dwa rodzaje przewodzenia elektryczności 1) samodzielne przewodzenie powstające przy dostatecznie wysokiej różnicy potencyałów bez

żadnego zresztą innego czynnika, i

2) przewodzenie niesamodzielne, które zostaje spowodowane przez zewnętrzne źródło ionizacyjne (np: promienie katodowe Röntgena, Becquerela). Przewodzenie niesamodzielne jest łatwiej zbadać niż samodzielne.

Weźmy przypadek niesamodzielnego przewodzenia elektryczności:

Między dwiema płytami, utrzymywanemi na różnych potencyałach, rozciąga się gaz, który poddajemy działaniu czynnika ionizującego np promieni Röntgena. W każdym cm^3 gazu neutralnego powstają wskutek działania tych promieni wolne iony dodatnie i odjemne w ilości np. q.-

Gdyby nic więcej nie oddziaływało na zjawisko ionizacyi, musiałby istnieć ciągły wzrost z czasem, tak, że jeżeli liczba chwilowa jonów jest n, a czynnik ionizujący działa stale, równomiernie, mielibyśmy:

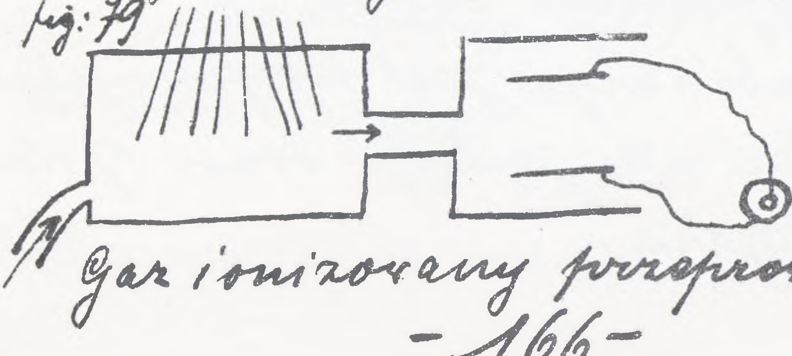
$$\frac{dn}{dt} = q \qquad q = \text{stała}$$

stąd: $n = qt + C$ dla $t=0$, $n=0$ więc $C=0$

$$n = qt.$$

Musimy przyjąć, że istnieje zjawisko przeciwdziałające, w przeciwnym bowiem razie, ionizacya postępowałaby w nieskończoność. Że taki wpływ przeciwny istnieje poznaje się w nast. sposób:

fig: 79



Gaz ionizowany przeprowadzany do

innego naczynia, w którem znajduje się kondensator połączony z elektrometrem (fig 79). Jony gazu uderzają o płyty kondensatora i ładują je, co poznajemy po wychyleniu wskazówki elektrometru.

Jeżeli czekamy pewien czas, bez doprowadzenia świeżego gazu, wówczas wskazówka powraca do położenia zerowego, co świadczy o tem, że gaz powrócił do pierwotnego stanu, jony zneutralizowały się. Istnieje więc zjawisko, które przeciwdziała wzrostowi jonizacyi, mianowicie zjawisko rekombinacyi, łączenia się wzajemnego jonów.

Rekombinacya jest proporcyonalna do kwadratu gęstości jonów t.j. ilości ich w 1cm^3 gazu.

Występuje ona bowiem wskutek zderzania się jonów dodatnich z odjemnymi, zaś liczba zderzeń jest tem większa, im więcej jest jonów. -

Liczba zderzeń jednego jonu dodatniego jest więc proporcyonalna do gęstości jonów odjemnych, zaś liczba zderzeń odjemnego jonu zależy od gęstości dodatnich jonów, tak, że w całości ilość rekombinujących się jonów jest proporcyonalna do kwadratu chwilowej gęstości jonów αn^2.

Uwzględniając wpływ rekombinacyi, otrzymamy na wzrost ionizacyi równanie:

$$\frac{dn}{dt} = q - \alpha n^2$$

dla q i α stałych, mamy $\frac{dn}{q - \alpha n^2} = dt$.

$$\int \frac{dn}{q - \alpha n^2} = \int dt + C$$

$$\int \frac{dn}{q - \alpha n^2} = \int \frac{dn}{(\sqrt{q} - \sqrt{\alpha}\, n)(\sqrt{q} + \sqrt{\alpha}\, n)} = \frac{1}{2\sqrt{q}} \int \frac{dn}{\sqrt{q} - \sqrt{\alpha}\, n} + \frac{1}{2\sqrt{q}} \int \frac{dn}{\sqrt{q} + \sqrt{\alpha}\, n} =$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{q}} \lg \frac{\sqrt{q} + \sqrt{\alpha}\, n}{\sqrt{q} - \sqrt{\alpha}\, n}$$

$$t + C = \frac{1}{2\sqrt{q}} \lg \frac{\sqrt{q} + \sqrt{\alpha}\, n}{\sqrt{q} - \sqrt{\alpha}\, n}$$

$$2\sqrt{q}\,(t + C) = \lg \frac{\sqrt{q} + \sqrt{\alpha}\, n}{\sqrt{q} - \sqrt{\alpha}\, n}$$

$$\sqrt{q} + \sqrt{\alpha}\, n = (\sqrt{q} - \sqrt{\alpha}\, n)\, e^{2\sqrt{q}(t + C)}$$

$$\sqrt{\alpha} \cdot n \left(1 + e^{2\sqrt{q}(t+C)}\right) = \sqrt{q} \left(e^{2\sqrt{q}\, t + C} - 1\right)$$

$$n = \sqrt{\frac{q}{\alpha}} \cdot \frac{C_1 e^{2\sqrt{q}\, t} - 1}{C_1 e^{2\sqrt{q}\, t} + 1}$$

W ten sposób zmienia się z czasem ilość wolnych jonów, gdy wpływa tylko czynnik ionizacyjny i rekombinacya.

Musimy obok tego uwzględnić

wpływ prądu elektrycznego, który powsta-
je wskutek różnicy potencyałów na płytach.
Prąd elektryczny polega na tem, że iony
nabywają w polu elektrycznem prędkości
w kierunku płyt, na których zostają wy-
dzielone, podobnie jak przy elektrolizie.
Wskutek prądu ubywa więc co sekundy
pewna ilość ionów w gazie. Oznacz-
my przez „i" natężenie prądu t.j. ilość
elektryczności na sekundę przepływającą
przez 1cm². Jeżeli ładunek jednego io-
nu wynosi ε, to na każdy cm² w sekun-
dzie przypada ionów $\frac{i}{\varepsilon}$. Jeżeli pły-
ty naładowane odległe są od siebie
o l cm, to ta ilość ionów $\frac{i}{\varepsilon}$ rozdziela
się na l cm³, wskutek czego na 1cm³ przy-
pada ich $\frac{i}{\varepsilon l}$ — jest to ubytek ionów

wskutek prądu.

Zjawisko ionizacyi przedstawia się równanie:

$$\frac{dn}{dt} = q - \alpha n^2 - \frac{i}{\varepsilon l} \qquad (1)$$

Thomson robi założenie, że prędkość jonów w polu elektrycznem jest proporcyonalna do spadku potencyału. To założenie jest identyczne z założeniem w elektrolizie, gdzie jony poruszają się proporcyonalnie do siły, czyli spadku potencyału, dla gazów jest ono ważne wtedy, gdy gaz jest bardzo mało rozrzedzony, tak, że droga swobodna drobin jest bardzo duża, więc drobiny poruszają się podczas tej drogi niejednostajnie, z przyspieszeniem powstaje zjawisko promieni

katodowych. Jeżeli przyjmiemy założenie Thomsona, to mamy $v_+ = \alpha \frac{V}{l}$,
gdzie $\alpha = v_p$ t.j. prędkość ionu dodatniego w polu jednostkowem, zaś $\frac{V}{l}$ = spadek potencyału czyli siła elektryczna.

więc $v_+ = v_p \frac{V}{l}$

analogicznie $v_- = v_n \cdot \frac{V}{l}$

owe v_+ i v_- są od siebie różne.

W sekundzie przejdzie przez cm^2 przekroju n ionów, z których każdy ma ładunek ε, a porusza się z prędkością v_+ lub v_-: Mamy więc „i" prąd elektryczny czyli ilość elektryczności przeprowadzonej w sekundzie przez $1 cm^2$ określony równaniem:

$$i = n \varepsilon (v_p + v_n) \frac{V}{l} \quad (2)$$

Łącząc równanie (1) z (2) mamy:

$$\frac{dn}{dt} = q - \alpha \frac{i^2}{\left[\varepsilon(v_p + v_n)\frac{V}{l}\right]^2} - \frac{i}{\varepsilon l}$$

Jeżeli stan jest niezmienny z czasem, czyli stan równowagi, to $\frac{dn}{dt} = 0$, czyli

$$q = \frac{\alpha i^2}{\left[\varepsilon(v_p + v_n)\frac{V}{l}\right]^2} + \frac{i}{\varepsilon l} \qquad (3)$$

$$q = \frac{i}{\varepsilon l}\left[\frac{\alpha i}{\varepsilon\left[(v_p + v_n)V\right]^2 \cdot \frac{1}{l^3}} + 1.\right]$$

Jeżeli V jest małe, to $\frac{\alpha i}{\left[(v_p + v_n)\varepsilon V\right]^2 \cdot \frac{1}{l^3}} \gg 1$

więc $q = \frac{i}{\varepsilon l} \cdot \frac{\alpha i}{\left[(v_p + v_n)\varepsilon V\right]^2 \frac{1}{l^3}}$

$$i = \varepsilon(v_p + v_n)\frac{V}{l} \cdot \sqrt{\frac{q}{\alpha}} \qquad (3a)$$

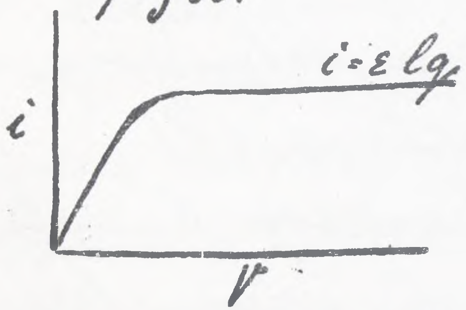
To znaczy dla małych V natężenie prądu i jest proporcyonalne do $\frac{V}{l}$, czyli do siły elektromotorycznej i do takiego prądu stosuje się prawo Ohma $\left[i = \frac{\varepsilon}{w}\right.$ w = opór, $\left.\varepsilon = \frac{V}{l}\right]$.

Gdy V wzrasta coraz bardziej, wówczas $\frac{\alpha i}{[(v_p+v_n)\varepsilon V]^2\frac{l}{\ell^3}} \ll 1$ więc: $q = \frac{i}{\varepsilon l}$, $\underline{i=\varepsilon l q}$ ..(36)

Dla bardzo wielkiej różnicy potencyałów, prąd „i" niezależny od V. Taki prąd nazywany prądem nasycenia.

Graficznie przedstawia nam zależność $i = f(V)$, krzywa, która początkowo wzrasta liniowo prawie, następnie zaś dla prądu nasycenia biegnie równolegle do osi V (fig 80). Na

fig 80.



tem polega zasadnicza różnica między przewodzeniem metali a gazów.—

Jeżeli więc zmieniamy odległość „l" płyt, to, dla

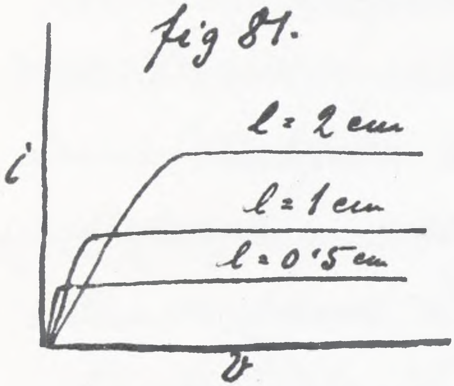
małych V, mamy $i \sim \frac{V}{l}$, Dla dużych zaś V prąd jest tem silniejszy, im większe l. Ciekawą tą konsekwencyę tłumaczy się w następujący sposób: Jeżeli prąd osiągnie punkt nasycenia t.z. napięcie jest tak wielkie, że jony wcale się nie rekombinują, bo wszystkie zostają porwane przez elektrody, to jonów na elektrodach jest tem więcej, im więcej ich wytwarza się w naczyniu, więc im większe naczynie, w którym gaz jest poddany ionizacyi. Prąd nasycenia jest więc tem silniejszy, im większy odstęp elektrod (l).

Rutherford i Thomson badali prądy nasycenia przy użyciu lampki Röntgenowskiej do ionizowania.

Lepszy do tego celu jest uran, który równomiernie promieniuje

Obok umieszczona figura (81.) przedstawia krzywe $i = f(V)$ przy zmianie odległości „l" elektrod. —

fig 81.



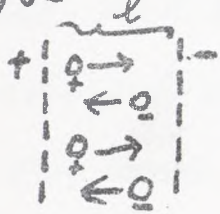
Prędkość jonów dodatnich i odjemnych w polu jednostkowem (V_p i V_n)

I. Metoda użyta przez Rutherforda i innych

Wyobraźmy sobie gaz jonizowany między dwiema siatkami metalowemi w odstępie „l" na których wytwarzamy mała różnicę potencyałów. Istnieje więc liniowy prąd:

$i = \varepsilon(V_p + V_n)\frac{V}{l}\sqrt{\frac{q}{\alpha}}$. Wytwarzamy teraz sztucznie przez dmuchanie prąd całej masy gazu w kierunku od prawej ręki ku lewej. Jony dodatnie t.j. te poruszają się z lewej ku prawej (fig 82) zostają opóźnione wskutek prądu gazu, zaś ujemne zostają przyspieszone. Ze zmniejszenia się ilości dodatniego ładunku można obliczyć prędkość jonów dodatnich, a dmuchając gaz w kierunku przeciwnym do pierwotnego, można obliczyć prędkość jonów odjemnych.

fig 82



Na tej podstawie otrzymano nast. rezultaty liczbowe: dla siły elektrycznej = $\frac{1\,\text{Volt}}{1\,\text{cm}}$

	V_p cm/sek	V_n cm/sek	$\frac{V_n}{V_p}$
dla H_2	5·7	7·2	1·26
dla powietrza	1·25	1·7	1·36
CO_2	0·78	0·84	1·08.

Jak widzimy z tych liczb prędkości jonów odjemnych są większe, niż dodatnich, co jest powodem różnicy w zachowaniu się elektryczności odjemnej i dodatniej, zwłaszcza przy zjawiskach w atmosferze.

Liczby te wskazują również, że im mniejszy ciężar atomowy (u H_2 najmniejszy) tem szybkość jonów jest większa.

II <u>Metoda Langevina</u> (Lauriena)

Mamy dwie płyty równoległe do siebie ustawione, metalowe. Jedną z nich łączymy z elektroskopem, drugą ze źródłem potencyału V. Dalsze postępowanie jest następujące:

1) Gaz między obiema płytami poddajemy jonizującemu działaniu promieni Röntgena.

2) Przerywamy działanie ionizatora i ładujemy płytę wokół do +V, który utrzymujemy przez czas t.

3) Przy pomocy kommutatora zmieniamy potencyał +V na −V i ten utrzymujemy już stale (t ∞)

W przypadku (1.) wytwarza się w każdym cm³ gazu n wolnych ionów (to n zależy od siły ionizatora). W przypadku (2) iony dodatnie dążą do elektrometru zakreślając w czasie t, przez który ten drugi przypadek trwa drogę:

$$s = v_+ t = v_p \frac{V}{l} \cdot t.$$

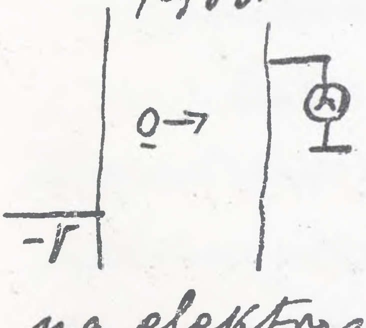
Mnożąc s przez ilość ionów (w 1 cm³) osiadających na elektrometrze obu ionów otrzymujemy ilość. Ilość ta jest:

$$n\, v_p \frac{V}{l} t = n X v_p t; \text{ gdzie } X = \frac{V}{l} = \text{siła}$$

Równocześnie odpowiednia ilość ionów ujemnych wydziela się na płycie mającej potencyał +V. Początkowo było n" ionów ujemnych na 1cm³, więc ln w całej przestrzeni ionizowanej. Pod wpływem pola elektrycznego zostało przeprowadzonych na płytę $n v_n \frac{V}{l} \cdot t$ ionów, więc w gazie pozostaje jeszcze ionów ujemnych: $nl - nv_n \frac{V}{l} \cdot t = n[l - Xv_n t]$

W przypadku (3) wszystkie iony ujemne, pozostałe w gazie dążą do elektrometru (fig 83). Jeżeli przypadek (3) trwa bardzo długo, jak powiedzieliśmy, to ostatecznie wszystkie iony ujemne przejdą na elektrometr. Na elektrometrze

fig 83.



jest jednak ładunek dodatni $n X v_p t$ pochodzący z (2) stadyum doświadczenia. Ten dodatni ładunek zniesie się z częścią ładunku ujemnego, który teraz przychodzi i na elektrometrze powstanie ładunek:

$$Q = n X v_p t - n [l - X v_n t]$$

$$\underline{Q = n [X(v_p + v_n) t - l]}$$

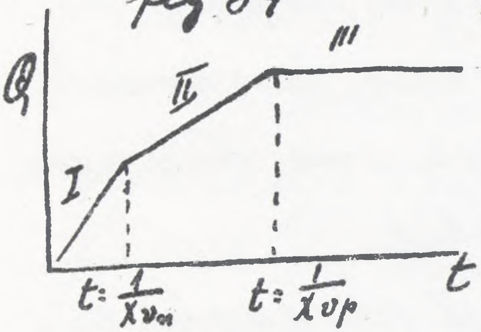
Robimy przytem założenie, że siła X jest tak wielka, że rekombinacyę jonów można pominąć.-

Zależnie od czasu t otrzymamy na elektrometrze różne ładunki.

Jeżeli $t = \frac{l}{X v_n}$ wówczas $Q = n X v_p t$ i wszystkie jony ujemne zostaną wyciągnięte z gazu i w dalszym ciągu t.z. Dla $t > \frac{l}{X v_n}$ niema już w gazie io-

nów ujemnych, wskutek czego w stadyum (3) nie przybędzie nowy ładunek ujemny. Jeżeli $t \geq \frac{l}{\lambda v_p}$, to $Q = nl$ tj. największy możliwy ładunek zostaje już w (1) stadyum przeprowadzony do elektrometru. Początkowo więc gdy wzrasta t, mamy liniowy wzrost ładunku,

fig 84



od chwili $t = \frac{l}{\lambda v_n}$ wzrasta ładunek (fig 84) według równania $Q = n[\lambda(v_p+v_n)t - l]$ aż do chwili $t = \frac{l}{\lambda v_p}$, odtąd zaś wzrost ładunku niezależny od czasu.

Zależność tę ładunku od czasu przedstawia linia o dwóch punktach załamania (fig 84). Z dwóch tych punktów załamania obliczyć można wiel-

kości V_p i V_n.

Metoda Langevina może być stosowana także wtedy, gdy jest więcej rodzajów jonów z właściwemi sobie prędkościami, nietylko dodatnie i ujemne.

Langevin wykazał w ten sposób, że są trzy rodzaje jonów w normalnych warunkach. Trzeci rodzaj dodatnich jonów nazwano jonami Langevina. Posiadają one dużą masę i są bardzo powolne.

Langevin mierzył prędkości V_p i V_n przy różnych ciśnieniach gazów. Następująca tablica podaje wyniki Langevina.

Prędkości V_n i V_p są tu podane dla pola o natężeniu $\frac{300 \text{ voltów}}{\text{cm}}$, aby więc

porównać je z wynikami I-ej metody, należy liczby Langevina podzielić przez 300.

Dla powietrza przy ciśnieniu	v_n	v_p	pv_n	pv_p
p = 75 mm rtęci	6560	4430	647	437
" 200 " "	2204	1634	580	430
" 410 " "	994	782	530	427
" 760 " "	510	480	510	420
" 1420 " "	270	225	505	425

Widzimy, że ujemne jony wykazują (podobnie jak w I metodzie) prędkości większe, niż dodatnie i różnica ta wzrasta przy większem rozrzedzeniu. Im większe ciśnienie tem mniejsze są prędkości jonów obu rodzajów; w przybliżeniu iloczyn p ciśnienia (p) i prędkości jest stały zwłaszcza u dodatnich jonów. –

Związek prędkości z ciśnieniem tłu, znaczy Thomson w następujący sposób: Siła działająca na iony wynosi:

$X\varepsilon = m\frac{d^2x}{dt^2}$; stąd: $\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{X\varepsilon}{m} = const.$,

bo $X\varepsilon$ m są stałe.

Ruch ionów jest więc jednostaj. nie przyspieszony, czyli prędkość ich jest proporcyonalna do czasu.

$\frac{dx}{dt} = \frac{X\varepsilon}{m}t$. Ruch ten odbywa się między dwoma zderzeniami tylko, więc przez czas trwania swobodnego ruchu (τ), przy zderzeniu bowiem ion zostaje odbity w innym kierunku; ruch wskutek zderzenia i pierwotny ruch ionu sumują się i ion odbywa ruch paraboliczny. Ponieważ prędkość wzrasta liniowo z czasem,

więc prędkość przeciętna jest połową tej, jakiej ion nabywa wzdłuż drogi swobodnej:

$$\bar{v} = \frac{X e \tau}{2m}$$

. Oznaczmy prędkość drobinową ionu przez ω, drogę swobodną przez l to: $\tau = \frac{l}{\omega}$; $\bar{v} = \frac{X e \tau}{2 m \omega}$ więc: $\bar{v}_n$ albo $\bar{v}_p = \frac{\varepsilon l}{m \omega}$ dla $X = 1$.

Jeżeli ion jest niezmienny t.z. ma określoną masę i właściwą prędkość ω, to końcowa prędkość w polu elektrycznem jednostkowem jest proporcyonalna do drogi swobodnej l, a ponieważ l jest odwrotnie proporcyonalne do ciśnienia (p), więc przy zwrócie ciśnienia maleje prędkość, jak to wykazały właśnie badania Langevina. U ionów ujemnych istnieją

zboczenia od prawa $pv = const$. To daje się wytłumaczyć jedynie przyjęciem, że iony ujemne przy rozrzedzeniu gazu rozbijają się na mniejsze części.

Przyjmujemy, że iony zachowują się jak drobiny opatrzone ładunkiem elektrycznym, t.z., że h jest drogą swobodną drobinową, m = masa drobinowa, ω = prędkość drobinowa. Przy takiem założeniu obliczyć możemy prędkości ionów, v_p, v_n według wzoru: v_n lub $v_p = \frac{\varepsilon h}{m\omega}$. Poniżej podane są wartości tych prędkości obliczone na podstawie wzoru powyższego a następnie znalezione doświadczalnie i stosunek obliczonych do znalezionych wartości

wartości $\frac{v_p}{v_n}$	Helium	H_2	O_2	CO_2	SO_2	Cl_2
obliczone	4·73	26	3·8	2·06	1·25	1·1
znalezione	1·4	7·2	1·36	0·78	0·5	1·0
obliczone / znalezione	3·4	3·8	2·7	2·7	2·5	1·1

Jak widzimy z wyjątkiem helu u wszystkich innych gazów wartości zmierzone i obliczone zgadzają się mniej więcej ze sobą. Przyjęcie, że iony są wielkości drobin prowadzi z wyjątkiem u helu do rezultatów zgodnych z doświadczeniem. Doświadczalnie otrzymane wartości są jednak stale mniejsze więc w ogóle iony muszą być większe niż drobiny, przedewszystkiem zaś u helu muszą być one kompleksem drobin.

Wynika to ze wzoru $\bar{v} = \frac{\varepsilon \lambda}{m \omega}$, jeżeli $v_{obliczone} > v_{zmierzone}$, to $m_{przyjęte} < m_{rzeczywiste}$.

Następnie należy zauważyć, że λ i ω zmieniają się, gdy ion jest zło-

żony z kilku drobin.

Thomsonn uwzględnia to i otrzymuje wzór poprawiony. Wyobraźmy sobie mianowicie, że jeden ion składa się z ν drobin, przekrój jego jest więc ν razy większy, niż przekrój jednej drobiny.

Weźmy, że $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi n \sigma^2}$. Miarodajną dla drogi swobodnej λ jest odległość ionu zderzającego się od drobin, więc suma przekrojów drobin i ionu czyli $(\nu+1)\sigma^2\pi$. Jeżeli droga swobodna samych drobin wynosi λ_0 to dla ionu wynosi ona:

$$\lambda = \frac{2\lambda_0}{\nu+1}.$$

Prędkość w ionów jest odwrot. nie proporcyonalna do pierwiastka

z ciężaru drobinowego. Jeżeli prędkość jednej drobiny jest c, to prędkość w ionu złożonego z v drobin określić można z zależności od c równania:

$$w : c = \sqrt{m_0} : \sqrt{v m_0} \quad (m_0 = \text{masa 1 drobiny})$$

$$w = c \frac{1}{\sqrt{v}}$$

masa ionu: $m = v m_0$

Podstawiając we wzorze $v = \frac{\lambda \varepsilon h}{m w}$ wartości na h, w, m, mamy wzór Thomsona:

$$\bar{v} = \frac{2 \lambda \varepsilon h_0}{m_0 c \sqrt{v}(v+1)} = \frac{\lambda \varepsilon h_0}{m_0 c} \cdot \frac{2}{\sqrt{v}(v+1)} = v_0 \frac{2}{\sqrt{v}(v+1)}$$

dla $v = 1$ $\bar{v} = \frac{\lambda \varepsilon h_0}{m_0 c} = v_0$

dla $v = 2$

$$\bar{v} = \frac{2 \lambda \varepsilon h_0}{m_0 c \, 3\sqrt{2}} = \frac{2}{3\sqrt{2}} v_0 = 0{\cdot}44 v_0$$

dla $v = 4$

$$\bar{v} = \frac{2}{10} v_0 = 0{\cdot}2 v_0$$

Dla powietrza otrzymalibyśmy przez porównanie prędkości v = 3 dla helu i wszystkich gazów większe wartości. Thomson tłumaczy to tak: Elektron zachowuje się w obec drobin tak, jak punkt naładowany w obec kul przewodzących t. z. między niemi istnieje wzajemne przyciąganie.

Elektron przyczepi się więc do drobin i wytworzy ion ujemny, który znowu działa jako centrum attrakcyjne na inne obojętne jeszcze drobiny, więc przyciąga je i skupia około siebie.

Proces taki odbywa się tak długo, dopóki energia kinetyczna ruchów wzajemnych nieporównie

skupienia tego napowrót na pojedyń-
cze części. Według Thomsonna wielkość
agregatu złożonego z elektronu i dro-
bin jest określona przez warunek,
że przeciętna energia kinetyczna
równa się pracy, którą to skupienie
zrobi około ładunku elektrycznego
przedstawia.

Energia potencyalna (Ep) kul
nienaładowanych w styczności z ku-
lą naładowaną wynosi według Thom-
sona: $Ep = 0{\cdot}14 \frac{b^2}{a}$, gdzie b = promień
kuli naładowanej, a = promień kuli
obojętnej elektrycznie (nienaładowanej).

Im większe a, tem mniejszą e-
nergię potencyalną przedstawia da-
ne skupienie. —

Przeciętna energia kinetyczna, która przypada na te skupienia jest jednakowa we wszystkich gazach przy danej temperaturze, więc w gazach o więk- szej masie drobinowej, będzie według Thomsona istnieć mniejsza dążność do wytworzenia takiego skupienia.

Thomson otrzymuje wprawdzie na stosunek $\frac{V_{obliczone}}{V_{znalezione}}$ te same liczby na podstawie swych założeń, jakie mieliśmy dawniej, jednak założe- nia te są zbyt hypotetyczne jak np. przyjęcie, że drobiny są ku- lami przewodzącemi, co jest zu- pełnie nieusprawiedliwione, bo gdy- by tak było, to przewodnictwo w ga- zach odbywałoby się inaczej, niż

jest w rzeczywistości.

Rekombinacya ionów

Sposób I: obliczenie stałej α

Mieliśmy dla stanu równowagi równanie:

$$q = \frac{\alpha i^2}{\left[\varepsilon (v_p + v_n) \frac{V}{l}\right]^2} + \frac{i}{\varepsilon l}$$

dla prądu nasycenia czyli $i = i_{max}$:

$$q = \frac{i_{max}}{\varepsilon l}$$

więc:

$$\frac{\alpha i^2}{\left[\varepsilon (v_p + v_n) \frac{V}{l}\right]^2} = \frac{i_{max}}{\varepsilon l} - \frac{i}{\varepsilon l}$$

$$\alpha = \frac{i_{max} - i}{i^2} \cdot \frac{\varepsilon (v_p + v_n)^2 V^2}{l^3}$$

Robimy dwa pomiary, jeden przy prądzie nasycenia (i_{max}), drugi przy prądzie i, który stosuje się do prawa Ohma. Mając odległość elektrod l i różnicę potencyałów V, możemy obliczyć α,

Tej metody użyli Thomson i Rutherford i otrzymali $\alpha = 10^{-6}$

II Sposób:

Przyjmijmy, że przez pewien czas promienie Röntgena działały na gaz i wytworzyły tam n_0 jonów swobodnych. Po przerwaniu działania promieni, jony zaczynają się rekombinować według wzoru:

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2$$

$$-\frac{dn}{n^2} = \alpha dt$$

$$\frac{1}{n} = \alpha t + C$$

dla $t = 0$, $n = n_0$ więc $C = \frac{1}{n_0}$

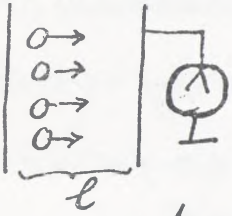
$$\frac{1}{n} = \alpha t + \frac{1}{n_0}$$

$$\alpha = \frac{1}{t}\left[\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0}\right] \qquad (II)$$

Po upływie czasu t, po którym pozostanie w gazie n jonów wytworzony

silne pole elektryczne, tak, aby jony nie miały czasu dalej się rekombinować, lecz aby natychmiast zostały przeprowadzone do elektrod. Ładunek, który wykaże elektrometr będzie proporcyonalny do ilości

fig 85:



(n) jonów w gazie. (fig 85)

$$Q = n l \varepsilon.$$

Z ładunku Q i rozmiarów pola l, obliczymy n, a następnie według wzoru II stałą rekombinacyi

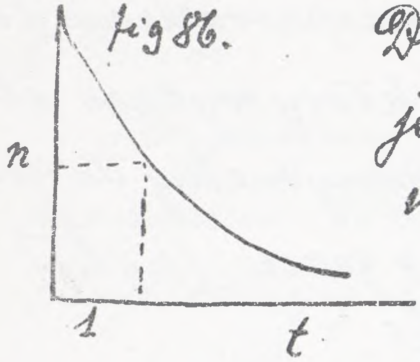
$$\alpha = \frac{1}{t}\left[\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0}\right]; \quad t = \frac{\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0}}{\alpha}$$

Jeżeli działanie czynnika jonizującego jest silne, t.z. n_0 jest wielką liczbą, to aby liczba jonów spadła do połowy $n = \frac{1}{2} n_0$ trzeba czasu $t = \frac{\frac{1}{n_0}[2-1]}{\alpha} = \frac{1}{n_0 \alpha}$; gdy $t = 1$ sek, wtedy $n_0 = 10^6$, bo $\alpha = 10^{-6}$

Więc jonizacya silna spada po

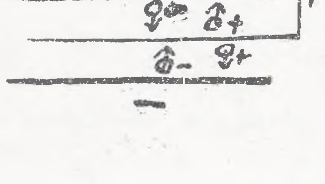
przerywaniu działania ionizatora w se-
kundzie do połowy (fig 86.).

fig 86.



Dalsze malenie ionizacyi jest już powolne. Gaz zjo-
nizowany pozostawiony sam sobie utraca po-
czątkowo iony wolne bar-
dzo szybko, następnie coraz powolniej,
tak, że ślady ionizacyi długi czas
w nim pozostają. Do szybkiego uwol-
nienia gazu od ionów używa się pola
elektrycznego. Między dwie płyty na-
ładowane ujemnie (fig 87) wstawia
się drut dodatnio naładowany; iony

fig: 87:



dodatnie dążą ku płytom,
ujemne zostają przyciągnię-
te drut i gaz w krótkim cza-

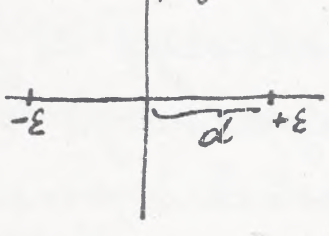
się wzrasta do neutralnego stanu. Do tego celu służą też mechaniczne sposoby, np. przefiltrowanie zjonizowanego gazu przez opiłki metalowe, do których przyczepiają się jony swobodne; albo przessanie gazu przez bardzo długie rury, bo w czasie bardzo długim wszystkie jony się rekombinują.–

Na znikanie jonizacyi w gazie wpływają obok pola elektrycznego i rekombinacya, także dyfuzya jonów i ich adsorbcya. Jony zachowują się jak drobiny, więc i one dyfundują na wszystkie strony, z czasem przeto przybliżają się do ścian naczynia i na nich osiadają. Wpływ dyfuzyi w pewnych warunkach może uczynić

dość wielkim, jak to uczynił np. Tomsend. Z pomiarów dyfuzyi można wnioskować o wielkości ionów.

2) Absorbcya: Jeżeli ładunek elektryczny znajduje się w bliskości ściany przewodzącej, wówczas, jak wiadomo z elektrostatyki, ściana przyciąga ładunek $(+\varepsilon)$ siłą taką, jaką działałby na niego ładunek przeciwnego znaku symetrycznie po drugiej stronie

fig 88



położony (fig 88). Jeżeli odległość $+\varepsilon$ od ściany wynosi d, to siła owa wynosi: $\frac{\varepsilon^2}{(2d)^2}$. Podobnie iony znajdujące się w pobliżu ściany zostają przez nią przyciągane i zjawisko to nazywamy absorbcyą;

wpływ jej jest silniejszy tylko przy sa-
mej ścianie w niewielkiej odległości
od niej jest znikomo mały. –
Przyczynę rekombinacyi jonów
przedstawia sobie Thomson w ten spo-
sób: między jonem dodatnim i ujem-
nem działa siła przyciągania rodzaju
grawitacyi, więc wynosi: $\frac{\varepsilon^2}{r^2}$
Energia potencyalna dwóch takich
jonów wynosi $\frac{\varepsilon^2}{r}$ (inaczej potencyał, praca),
zaś energia kinetyczna $= \frac{m\bar{c}^2}{2}$ jest okre-
ślona przez temperaturę daną. Następ-
nie powołuje się Thomson na rezultaty
teoryi ruchów grawitacyjnych.
Jeżeli mianowicie ciało jakieś w od-
ległości r od słońca, w ogóle ciała
stanowiącego centrum ruchu, zostanie

wyrzucone z pewną prędkością, to porusza się ono po elipsie, hiperboli lub paraboli. W razie gdy energia kinetyczna $\mathcal{L}$ równa się energii potencyalnej U, wówczas ciało porusza się po paraboli; dla $\mathcal{L} < U$ po elipsie, zaś dla $\mathcal{L} > U$ po hiperboli. Stosując to do jonów, widzimy, że, jeżeli $\mathcal{L} > U$, to oba jony zostaną odosobione , gdy zaś $\mathcal{L} < U$, wówczas oba jony rekombinują się.

Aby więc nastąpiła rekombinacya, musi być $\mathcal{L} \leq \frac{\varepsilon^2}{r}$

$$r \leq \frac{\varepsilon^2}{\mathcal{L}}$$

$r = \frac{\varepsilon^2}{\mathcal{L}}$ jest to obręb przestrzeni, w którym wszystkie tam zawarte jony rekombinują się z danym jonem.

Mamy, że $\frac{n m \bar{c}^2}{3} = p$, $\mathcal{L} = \frac{m \bar{c}^2}{2} = \frac{3p}{2n}$

więc znając p i n możemy obliczyć $\mathcal{L}$.

$\varepsilon = 3'5 . 10^{-10}$

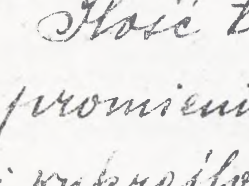
z tego: $r = \frac{\varepsilon^2 2n}{3p} = 1'4 . 10^{-6}\,cm$.

Jeżeli więc około ionu danego inne iony przebiegają z odległości $r = 1'4 . 10^{-6}\,cm$, wówczas następuje rekombinacya. Możemy teraz obliczyć ilość ionów rekombinujących się w sekundzie.

Ilość ta zależy od rozmiarów walca o promieniu $r = 1'4 . 10^{-6}\,cm$ około ω jako osi wykreślonego.

Iony bowiem znajdujące się wewnątrz tego walca muszą się rekombinować z danym ionem. (fig 89).

fig 89



$\omega r^2 \pi = V$ walca

$V n$ = ilość ionów dodatnich i ujemnych tam zawartych,

z tego połowa $\frac{vn}{2}$ rekombinuje się z danym ionem (+).

Ponieważ w całości jest „n” ionów w gazie, więc $n\frac{vn}{2} = r^2\pi\omega\frac{n^2}{2}$ = liczba rekombinujących się ionów. Równanie rekombinacyi brzmi: $\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2$ więc $-\frac{r^2\pi\omega}{2} = \alpha$

Ztąd obliczone α ma wartość 15.10^{-6}. Tak przedstawiałoby się zjawisko rekombinacyi, gdyby nie było w gazie drobin neutralnych, lecz same iony. Wskutek zderzenia się z drobinami neutralnemi zakreśla ion drogę różną od elipsy, hyperboli lub paraboli. Ten zarzut przeciw teoryi Thomsona podnosi Langevin, który na α otrzymuje więcej skomplikowany wzór.

Różnica między wynikami obu teoryi

jest ta, że według Thomsona, α zależy tylko od przeciętnej energii kinetycznej, a wcale nie zależy od gęstości, wskutek czego $\alpha = \frac{\omega r^2 \pi}{2}$ powinno być niezależne od gęstości gazu i powinno maleć z rosnącą temperaturą, bo $\alpha = \frac{\omega r^2 \pi}{2} = \frac{\omega \pi}{2} \cdot \frac{1}{L^2} = \frac{\omega \pi}{2} \cdot \frac{2}{mc^2} = \frac{\omega \pi}{2} \cdot \frac{1}{\alpha \Theta}$; zaś według Langevina α jest proporcyonalne do gęstości (ρ) gazu.

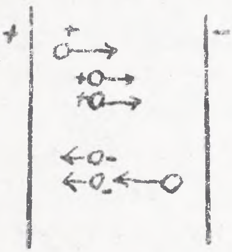
Doświadczalne rezultaty początkowo zgadzały się z teoryą Thomsona, Langevin jednak otrzymał wyniki, wykazujące, że $\alpha \sim \rho$ i zdaje się, że teorya Langevina jest pewniejsza.

Nierównomierność pola elektrycznego przy ionizacyi

Wytwórzmy silne pole elektryczne tak,

aby siła K działała w kierunku dodatniem osi x t.z. aby iony dodatnie poruszały się ku prawej stronie (fig 90). Jeżeli

fig 90:



pole elektryczne jest bardzo silne, tak, że przekracza granicę nasycenia, wówczas iony nie mają czasu rekombinować się, lecz wszystkie przejdą do płyty. Im bliżej katody, tem mniej ionów ujemnych przechodzi przez przekrój pola, im bliżej ku anody, tem gęstość ionów ujemnych większa; przez przekrój tuż przy anodzie przechodzą wszystkie iony, które się wytworzą w poprzednich warstwach. Iony już wytworzone dążące ku anodzie zderzając się z drobinami obojętnemi, wytwarzają z nich

tworzą te nowe jony.

Z prawej strony powstaje nadmiar ładunku +, z lewej –, w środku zaś, gdyby się jony dodatnie i ujemne poruszały z jednakową prędkością, to ich ładunki równoważyłyby się. Wskutek takiego rozkładu ładunków siła elektryczna między płytami nie może być równomierna.

Według Laplace'a istnieje związek między rozkładem potencjału i gęstością elektryczności przestrzennej:

$$\nabla^2 V = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -4\pi\rho$$

U nas V zależy tylko od x, zaś w kierunku osi y i z jest V równomiernie rozdzielone, więc:

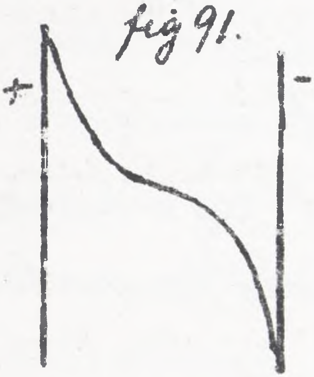
$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = -4\pi\rho$$

$$-\frac{\partial X}{\partial x} = -4\pi\rho$$

$$4\pi\rho = \frac{dX}{dx}$$

Z prawej strony pola powstaje ładunek dodatni, więc siła X wzrasta z rosnącem x, z lewej zaś jest ładunek ujemny, więc tam siła działa przeciwnie, maleje z rosnącem x. Jeżeli przedstawimy graficznie rozkład potencyału między płytami, otrzymamy krzywą, której nachylenie z lewej strony z rosnącem x maleje ku środkowi, zaś z prawej strony przy zbliżeniu się do katody nachylenie to rośnie (fig 91.)

fig 91.



W środku pola $\rho = 0$, bo + i − się znoszą, więc tam $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = 0$, jesto punkt przegięcia. Wewnątrz naczynia istnieje mniej więcej liniowy spad potencyału, przy katodzie i anodzie spad ten jest szybszy. Doświad.

czenie potwierdziło te teorytyczne wnioski. Przez wkładanie drucika w różne miejsca pola mierzyć można potencyał tam panujący.

Wydmuchując gaz zawarty między płytami i odprowadzając go do rur z opiłkami wykazał Zeleni, że przy katodzie gaz posiada dodatni ładunek.

Oznaczmy ilość jonów dodatnich przez n_1, ujemnych przez n_2, to różnica ich $n_1 - n_2$ pomnożona przez ładunek jednego jonu daje gęstość przestrzenną

$\rho = (n_1 - n_2)\,\varepsilon$

Z twierdzenia Laplace'a otrzymujemy:

$$\frac{d\mathfrak{X}}{dx} = 4\pi\rho = 4\pi\varepsilon(n_1 - n_2) \qquad (1.)$$

Mieliśmy dalej określone natężenie prądu: $i = n(v_p + v_n)\,\varepsilon\,\mathfrak{X}$

Równanie to przy odróżnieniu jonów dodat. i ujemnych ma kształt:

$$i = (n_1 v_p + n_2 v_n) \varepsilon X \qquad (2)$$

Bierzemy tu $+ v_n n_2$, bo v są to bezwzględne wartości prędkości niezależne od kierunku, bo natężenie prądu mierzy się niezależnie od kierunku.

Prąd ten wewnątrz całego naczynia jest jednakowy, t.z. ile jonów przechodzi przez jeden przekrój, tyle musi przejść przez następny, więc: $\frac{\partial i}{\partial x} = 0$

Mieliśmy dalej w stanie równowagi:

$$q = \alpha n^2 + \frac{i}{\varepsilon l}$$

u nas w jednym 1 cm^3 jest q jonów w sekundzie wytworzonych przez siłę działającą, prócz tego wchodzą tam z jednej strony i wychodzą z drugiej jony

pochodzące z dalszych warstw, więc:

$$q + n_1 v_p X - n_1' v_p X' - \alpha n_1 n_2 = 0$$

$X n_1$ określają siłę i ilość jonów dodatnich z jednej strony kostki $1 cm^3$, zaś $X' n_1'$ siłę i ilość jonów z drugiej strony:

$n_1 v_p X - n_1' v_p X'$ określa ilość jonów przechodzących przez $1 cm^3$ w sekundzie.

$\alpha n_1 n_2$ = rekombinacya jonów dodatnich z ujemnymi.

$$n_1 v_p X - n_1' v_p X' = -\frac{\partial (n_1 X v_p)}{\partial x}$$ według Taylora.

Otrzymujemy więc równanie dla dodatnich jonów:

$$q - \alpha n_1 n_2 = \frac{\partial}{\partial x}(n_1 X v_p) \quad (3)$$

podobnie dla jonów ujemnych:
po prawej stronie znak jest −, bowiem te wędrują w kierunku przeciwnym, niż dodatnie: $q - \alpha n_1 n_2 = -\frac{\partial}{\partial x}(n_2 X v_n)$ ..(4)

Z równań 3) i 4) mamy:

$$\left.\begin{aligned} \frac{q - \alpha n_1 n_2}{v_p} &= \frac{\partial}{\partial x}(n_1 X) \\ \frac{q - \alpha n_1 n_2}{v_n} &= -\frac{\partial}{\partial x}(n_2 X) \end{aligned}\right\} +$$

$\frac{\partial}{\partial x}(n_1 v_p X) = v_p \frac{\partial}{\partial x}(n_1 X)$ bo $v_p =$ const.

podobnie $\frac{\partial}{\partial x}(n_2 v_n X) = v_n \frac{\partial}{\partial x}(n_2 X)$

$$\left[q - \alpha n_1 n_2\right]\left[\frac{1}{v_p} + \frac{1}{v_n}\right] = \frac{\partial}{\partial x}(n_1 X - n_2 X)$$

$$\left[q - \alpha n_1 n_2\right]\left[\frac{1}{v_p} + \frac{1}{v_n}\right] = \frac{\partial}{\partial x}\left[(n_1 - n_2) X\right] = \frac{\partial}{\partial x}\left[X\left(\frac{\partial X}{\partial x} \cdot \frac{1}{4\pi\varepsilon}\right)\right]$$

bo $(n_1 - n_2) = \frac{1}{4\pi\varepsilon} \frac{dX}{dx}$

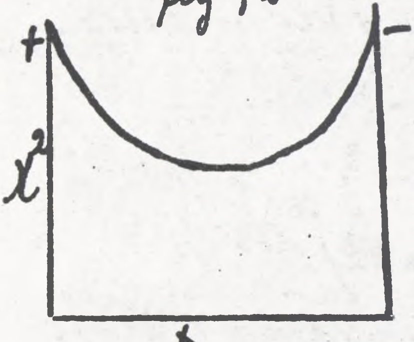
$$\left[q - \alpha n_1 n_2\right]\left[\frac{1}{v_p} + \frac{1}{v_n}\right] = \frac{1}{4\pi\varepsilon} \frac{d}{dx}\left(X \frac{dX}{dx}\right) = \frac{1}{4\pi\varepsilon} \frac{d}{dx}\left[\frac{1}{2} \frac{d(X)^2}{dx}\right]$$

$$\left[q - \alpha n_1 n_2\right]\left[\frac{1}{v_p} + \frac{1}{v_n}\right] = \frac{1}{8\pi\varepsilon} \cdot \frac{d^2(X)^2}{dx^2} \quad \ldots (5)$$

Równanie to określa rozkład siły elektrycznej. Jeżeli rekombinacya jest bardzo słaba w porównaniu z prądem, więc $\alpha n_1 n_2 \ll q$, to $q - \alpha n_1 n_2 > 0$, wielkość dodatnia, czyli $\frac{d^2(X)^2}{dx^2} > 0$, krzywa $X^2 = f(x)$

jest wypukła ku osi x. (fig 92). Figura

fig 92



ta przedstawia te same własności pola, co poprzednia figura dla krzywej $V = f(x)$.

Tam przy katodzie i anodzie był największy spadek potencyału, tu odpowiada temu największa siła elektryczna bezwzględna $[X^2]$. W środku pola siła ta jest najmniejsza. Weźmy teraz przypadek specyalny ionizacyi. Przyjmijmy, że gaz jest ionizowany nie przez promienie Röntgena, lecz przez płomień. Powstają przytem iony dodatnie i ujemne, jednak iony dodatnie o wielkości drobinowej posiadają tu prędkość

znikającą małą wobec olbrzymiej prędkości jonów ujemnych, które, jak to mamy powód przypuszczać, są promieniami katodowymi.

Mamy więc: $v_p \# 0$

(a) $i = \varepsilon n_2 v_n X$ według (2)

(b) $q = \alpha n_1 n_2$ według (3)

w równaniu (4) niemożna kłaść $q = \alpha n_1 n_2$, bo to równanie dałoby nam błędną wartość na v_n

z (a) mamy: $n_2 = \frac{i}{\varepsilon v_n X}$

$$q = \alpha n_1 n_2 = \alpha n_1 \frac{i}{\varepsilon v_n X}$$

$$n_1 = \frac{q \varepsilon v_n X}{\alpha i}$$

Podstawiając za n_1 n_2 wartości w równaniu

$$\frac{dX}{dx} = 4\pi\varepsilon(n_1 - n_2) \qquad (1).$$

mamy: $$\frac{dX}{dx} = 4\pi\varepsilon\left[q\frac{\varepsilon v_n X}{\alpha i} - \frac{i}{\varepsilon X v_n}\right]$$

$$X\frac{dX}{dx} = 4\pi\varepsilon\left[\frac{q\varepsilon v_n}{\alpha i}X^2 - \frac{i}{\varepsilon v_n}\right]$$

$$\frac{1}{2}\frac{d(X^2)}{dx} = 4\pi\varepsilon\frac{q\varepsilon v_n}{\alpha i}X^2 - \frac{4\pi\varepsilon i}{\varepsilon v_n}$$

$$\frac{d(X^2)}{dx} = \frac{8\pi\varepsilon q\varepsilon v_n}{\alpha i}X^2 - \frac{8\pi\varepsilon i}{\varepsilon v_n}$$

$$\frac{8\pi\varepsilon q\varepsilon v_n}{\alpha i} = a, \quad -\frac{8\pi\varepsilon i}{\varepsilon v_n} = b$$

$$\frac{d(X^2)}{dx} = aX^2 + b, \quad \frac{d(X^2)}{aX^2+b} = dx$$

$$\frac{1}{a}\lg(aX^2+b) = x + C \quad X^2 = Ce^{ax} - \frac{b}{a}$$

$$X^2 = \frac{\alpha i^2}{q\varepsilon^2 v_n^2} + C\, e^{\frac{8\pi q\varepsilon v_n x}{\alpha i}}$$

położmy $C = C' e^{-\frac{8\pi q\varepsilon v_n}{\alpha i} l}$, gdzie l - długość

naczynia

$$X^2 = \frac{\alpha i^2}{q\varepsilon^2 v_n^2} + C' e^{-\frac{8\pi q\varepsilon v_n}{\alpha i}[l - x]}$$

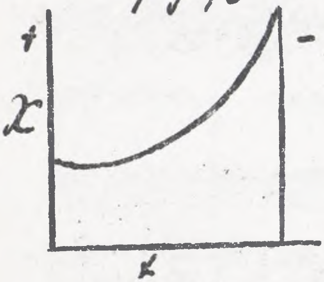
dla $x = l$, więc przy katodzie:

$$X^2 = \frac{\alpha i^2}{q\varepsilon^2 v_n^2}$$

Jeżeli wykładnik przy „e" jest bardzo

mały, to drugi czynnik $C'e^{-\frac{8iq\varepsilon v_n}{\alpha i}(l-x)}$ wchodzi w rachubę, i X^2 wzrasta zależnie od x.

fig 93



Istnieje więc i tu spad przy katodzie podobnie jak poprzednio mieliśmy przy rozkładzie potencyału. Ten spad (fig 93) przy elektrodach (Kathodenfall und Anodenfall) odgrywa ważną rolę przy zjawisku samodzielnego rozbrojenia w gazach. Jeżeli prąd jest słaby w stosunku do prądu nasycenia, to wpływ gęstości elektryczności i siły elektrycznej jest mały w razie zaś, gdy prąd jest silny, wpływ ten jest wielki.

Dalsze komplikacye zjawiska jonizacyi występują często wskutek

nierównomiernego działania ionizatora.
Jeżeli promienie Röntgena działają, to o-
ne prawie zupełnie nie są absorbowa-
ne, wskutek czego działają we wszyst-
kich warstwach gazu równie silnie,
podobnie promieni β. Promienie α
są silnymi ionizatorami działają jed-
nak na cieńsze warstwy gazu z powo-
du wielkiej absorbcyi, wskutek tego
występuje nierównomierność wielkości.

Przewodzenie samodzielne (bez obec-
ności ionizatora)

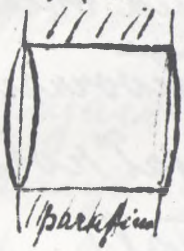
Od najdawniejszych czasów badano
zjawisko samodzielnego przewodzenia
elektryczności w gazach, nagromadzony
materyał doświadczalny miał

jednak małą wartość. W nowszych dopiero czasach rozpoczęto dokładne badania nad zależnością zjawiska przewodzenia od powierzchni elektrod, nad warunkami doświadczenia i t. d., znajdowano np. przy przeskoczeniu pierwszej iskry powierzchnia zostaje oksydowana, tak, że następne rozbrojenie jest już więcej skomplikowane.

Najprostszy przypadek zachodzi, gdy siła K jest jednostajna, więc jeżeli mamy do czynienia z kondensatorem. Wtedy jednak iskra występuje przy brzegu kondensatora, bo tam jest największa krzywizna powierzchni i napięcie tam jest największe, wtedy też długość biegu iskry zależy

od tej krzywizny. Trudność tę pominięto w ten sposób, że wycięto środkową część kondensatora a boczne części napełniono parafiną (fig 94.), w ten sposób

fig 94.



otrzymano równomierne pole elektryczne.-

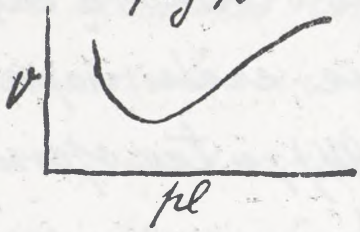
Pierwszą ścisłą prawidłowość w obrębie tych zjawisk określa prawo Paschena. Dawniej wiedziano, że potencyał, potrzebny do wytworzenia iskry zależy od odległości elektrod i gęstości gazu:

$$V = f(l\,p)$$

Paschen wykazał, że tę zależność podwójną potencyału od l i p można sprowadzić do zależności pojedynczej od iloczynu $p.l$, więc otrzy-

mujemy pojedynczą krzywą $V=f(pl)$.

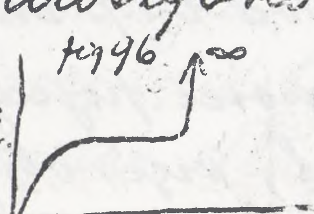
fig 95



Jeżeli się wyznajdzie doświadczalnie wartość funkcyi $V=f(pl)$, to z jej kształtu można obliczyć potencyał, potrzebny do wytworzenia iskry tak zwany potencyał rozbrojenia (Entladungspotential)

Weźmy pod uwagę funkcyę $i=f(x)$ (fig 96) Że wzrostem x wzrasta również natężenie „i" początkowo powoli, potem ma wartość stałą, osiąga swój punkt nasycenia, przy dalszym wzroście x wzrasta znowu bardzo szybko prawie w ∞ t.z. następuje zjawisko iskry.—

fig 96



Takie rozbrojenie wystę-

puje, jak wykazał Stoletow pod wpływem światła pozafiołkowego.

Townsend tłumaczy zjawisko rozbrojenia w następujący sposób: Promienie katodowe t.j. elektrony poruszające się z ogromną szybkością io, nizują gaz t.z. rozbijają neutralne drobiny przez odjęcie im elektronu ujemnego. Więc cząstka wyrzucona z wielką prędkością jest wstanie zjonizować gaz. Wyłoniła się kwestya, czy dzieje się to dzięki wielkiej prędkości, czy też dzięki ładunkowi. Townsend przyjął, że powodem jonizacyi jest wielka prędkość, w grubszych warstwach gazu tracą swą prędkość wskutek.

tek tarcia, jakiegoś rodzaju, tak, że mimo, że ciągle posiadają ładunek, nie jonizują więcej gazu.

Więc jakikolwiek jon o wielkiej prędkości może wytworzyć nowe jony. Ujemne jony mają mniejszą masę i większe prędkości, zwłaszcza, jeżeli są samymi elektronami, dlatego też działanie jonizacyjne ich jest silniejsze, niż dodatnich.-

W gazie można otrzymać same tylko jony ujemne przy pomocy promieni pozafiołkowych. (Zjawisko odkryte przez Hallwachsa i Hertza) Jeżeli promieniami pozafiołkowymi naświetlimy płytę metalową ujemnie naładowaną

wówczas od płyty odbiegają cząstki β (promienie katodowe), wskutek czego gaz staje się przewodzący. Jeżeli promienie pozafiołkowe rzucamy na płytę dodatnią, wówczas cząstki β (ujemne) nie mogą się oderwać od dodatniej elektrody i prąd nie przepływa przez gaz.

Jest to więc zjawisko unipolarne, bo istnieje różnica przewodzenia elektryczności w jednym i drugim kierunku.

Działanie jonów ujemnych.

Pod wpływem promieni pozafiołkowych wytwarzają się więc w gazie jony ujemne. Tylko jony te poruszają się z prędkością c, więc

między dwoma zderzeniami wzajem-
nemi przebywa czas: $\tau = \frac{\lambda}{u}$, $\lambda = u\tau$
Jeżeli przytem działa siła elektryczna
X, to iony nabędą pewnej składowej
prędkości w kierunku x.

Ruch ich będzie przyspieszony i
prędkość końcowa tego ruchu wyno-
si: $v_x = \tau \frac{X\varepsilon}{m}$, $v_x = \frac{X\varepsilon\lambda}{mu}$

Jeżeli X jest dostatecznie du-
że, to i prędkość ionów v_x jest du-
ża tak, że one mogą zjonizować
gaz, podobnie jeżeli λ jest wielkie,
t. z. jeżeli gaz jest bardzo roz-
rzedzony.

Każdy ion spotyka się z innymi
ionami w sekundzie $\frac{1}{\tau}$ ra-
zy, a ponieważ ich jest n, więc

liczba spotkań w sekundzie wynosi:

$$n \cdot \frac{1}{\tau} = n \frac{\mathring{u}}{\lambda}$$

Między temi spotkaniami nie wszyst-kie mają ten efekt, że ionizują gaz, lecz tylko pewien ich ładunek „α", który zależy od prędkości ionów przy danem τ.

Więc: $\frac{\alpha n u}{\lambda}$ oznacza liczbę spot-kań, wytwarzających nowe iony, czyli ilość nowych ionów.

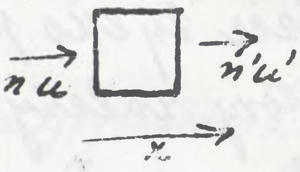
$$\alpha = f(v_x) = f(X\lambda) \text{ bo:}$$

$v_x = \frac{X \varepsilon \lambda}{m u}$ gdzie „ε" i „m" są dane, zaś: $u f(\Theta)$

Weźmy 1cm³ gazu; po lewej jego stronie niech będzie ionów n, o pręd-kości $\mathring{u}$, po prawej n' o prędkości u'. Jeżeli wewnątrz 1cm³ zostają nowe

iony wytworzone, to nadmiar jonów wychodzących z 1cm³ ponad wchodzące będzie równy ilości jonów wytworzonych wewnątrz.

$$n'u' - nu = \frac{\alpha n u}{\lambda}$$



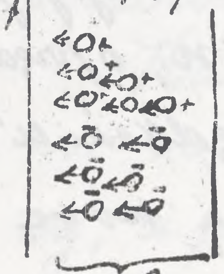
$$n'u' - nu = -\frac{\partial (nu)}{\partial x}$$

$$\frac{d(nu)}{nu} = -\frac{\alpha}{\lambda} dx$$

$$nu = C e^{-\frac{\alpha x}{\lambda}} = C e^{-\beta x}, \quad \beta = \frac{\alpha}{\lambda}$$

(Jeżeli napuszczamy promienie pozafiołkowe na katodę, to od niej odrywają się iony ujemne i dążą ku anodzie (fig 97) ionizując po drodze gaz, wskutek czego liczba ionów (n) wzrasta ku katodzie, dlatego

fig 97



$$n'u' - nu = -\frac{\partial nu}{\partial x})$$

Dla $x=l$ ilość jonów jest ta sama, co początkowo bez wpływu zderzenia się jonów (Jonenstoss), więc n_0.

Prąd przeprowadzony przez katodę: $i_0 = n_0 \varepsilon u$ normalny prąd nasycenia. Dla $x=l$ mamy więc:

$$n_0 u = Ce^{-\beta l}$$

$$n_0 u \varepsilon = Ce^{-\beta l}\varepsilon = i_0$$

$$C = \frac{i_0 e^{\beta l}}{\varepsilon}$$

$$nu = \frac{i_0 e^{\beta l}}{\varepsilon} e^{-\beta x}$$

$$nu\varepsilon = i_0 e^{\beta(l-x)}$$

Dla $x=0$, ilość jonów jest największa i prąd przeprowadzenia w tym wypadku wynosi:

$$i = i_0 e^{\beta l}$$

Wzór powyższy wyprowadził Townsend pod założeniem, że prąd

powstaje wskutek naświetlenia katody promieniami pozafiołkowymi i tylko iony ujemne działają jako ionizatory w gazie.

Wzór ten wyprowadził doświadczalnie Stoletow, który obliczył stąd β a więc i α = βλ, określił więc zjawisko to liczbowo.

Pokazało się, że ion ujemny ioni„ zuje gaz, jeżeli na jego drogę swobo„ dną przypada spad potencyału rów„ ny 30 Voltom, więc jeżeli $X = \frac{30 \text{ Voltów}}{1 \text{ cm}}$ czyli:

$$X\lambda = 30 \text{ Voltów}$$

Podstawiając to we wzorze: $v_2 = \frac{X \varepsilon \lambda}{m u}$ mamy na $v_2 = 3.10^8$ cm/sek, jako pręd„ kość ujemnego ionu, potrzebną do

wytworzenia nowych jonów.

Przy samodzielnem rozbrojeniu występują najpierw jony ujemne jako jonizatory drobin gazu.

Wpływ jonów tych określony jest równaniem:

$$\frac{d(nu)}{dx} = \alpha \frac{nu}{\lambda}$$

Jeżeli siła elektryczna $\frac{V}{l} = X$ jest dostatecznie duża, wówczas jony dodatnie o wielkiej masie poczynają działać. Oznaczmy ich ilość w $1 cm^3$ przez n', prędkość v to jonizacyę gazu określa równanie:

$$\frac{d(nu)}{dx} = \frac{\alpha nu}{\lambda} + \frac{\beta n'}{\lambda}$$

oznaczmy: $\frac{\alpha}{\lambda} = a \quad \frac{\beta}{\lambda} = b$

$$\frac{d(nu)}{dx} = anu + bn'v$$

Prąd utworzony przez wędrówkę jonów obu rodzajów wynosi:

$$J = \varepsilon(nu + n'v)$$

stąd: $n'v = \frac{J}{\varepsilon} - nu$

$$\frac{d(nu)}{dx} = (a-b)nu + \frac{bJ}{\varepsilon}$$

$$\int \frac{d(nu)}{(a-b)nu + \frac{bJ}{\varepsilon}} = \int dx$$

$$\frac{1}{a-b} \lg\left[(a-b)nu + \frac{bJ}{\varepsilon}\right] = x + C_1$$

$$(a-b)nu + \frac{bJ}{\varepsilon} = C' e^{x(a-b)}$$

$$nu = \frac{C' e^{x(a-b)}}{a-b} - \frac{bJ}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{a-b}$$

$$nu = \frac{C' e^{(a-b)x}}{a-b} + \frac{bJ}{\varepsilon(b-a)}$$

$$nu\varepsilon = J = \frac{C e^{(a-b)x}}{a-b} + \frac{bJ}{b-a}$$

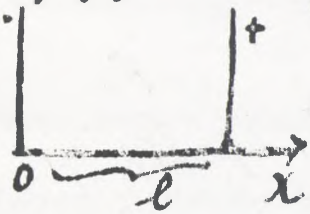
gdzie: $C = C'\varepsilon$

Przy katodzie pod wpływem promieni porafioletowych zostają wytworzo-

nie tylko jony ujemne, dodatnie zaś występują dopiero w chwili zderzenia jonów ujemnych z obojętnemi drobinami:

Więc przy katodzie, dla $x = 0$ (fig 98) mamy:

fig 98



$$\text{I)}\quad J_0 = \frac{c}{a-b} + \frac{bJ}{b-a}$$

dla $x = l$

$$\text{II)}\quad J = \frac{c\, e^{(a-b)l}}{a-b} + \frac{bJ}{b-a}$$

z I) $$J_0 e^{(a-b)l} = \frac{c\, e^{(a-b)l}}{a-b} + \frac{bJ}{b-a} e^{(a-b)l}$$

$$J_0 e^{(a-b)l} = J - \frac{bJ}{b-a} + \frac{bJ}{b-a} e^{(a-b)l} =$$

$$= J\left[1 - \frac{b}{b-a} + \frac{b}{b-a} e^{(a-b)l}\right]$$

$$J = J_0 \frac{e^{(a-b)l}(b-a)}{b e^{(a-b)l} - a}$$

Jeżeli $b \cdot e^{(a-b)l} = a$, wówczas $J = J_{max}$,

występuje zjawisko iskry. To posłuży do wyprowadzenia prawa Paschena:

$$b e^{(a-b)l} = a$$

$$(a-b)l = \lg \frac{a}{b}$$

$$l = \frac{\lg a - \lg b}{a - b}$$

$$a = \frac{\alpha}{h} = \frac{f(Xh)}{h}, \quad b = \frac{\beta}{h} = \frac{f_1(Xh)}{h}$$

$$l = \frac{\lg \frac{f(Xh)}{f_1(Xh)}}{f(Xh) - f_1(Xh)} \cdot h$$

$$\frac{l}{h} = \frac{\lg \frac{f(Xh)}{f_1(Xh)}}{f(Xh) - f_1(Xh)} = F(Xh)$$

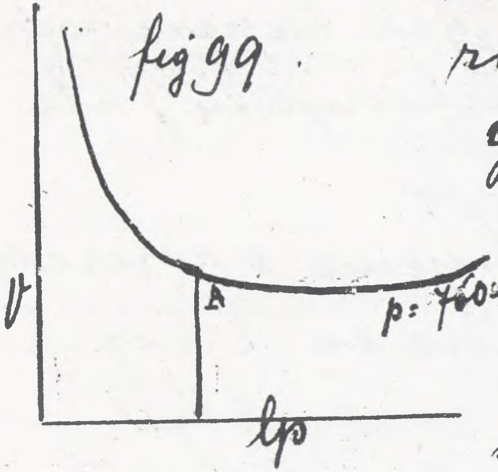
$$h \sim \frac{1}{p} \qquad X = \frac{V}{l}$$

$$lp = F\left(\frac{V}{lp}\right) \text{ stąd}$$

$$\underline{V = \Psi(lp)} \text{ Prawo Paschena.}$$

To prawo przedstawia krzywa na fig 99. Jeżeli zaczynamy od normalnego ciśnienia $p = 760\,mm$

i gaz rozrzedzony, wówczas V maleje aż do pewnej granicy, któ-



ra zależy od rodzaju gazu i elektrod użytych. Przy rozrzedzeniu bowiem rośnie droga swobodna λ, wskutek czego, ponieważ ruch jest jednostajnie przyspieszony, jony nabywają coraz większej prędkości, więc siła $X = \frac{V}{\lambda}$ nie potrzebuje być tak wielka, jak przy zgęszczonym gazie. Przy dalszem rozrzedzaniu jednak począwszy od punktu A, V wzrasta coraz bardziej, aż dla $p = 0$, $V = \infty$.

Przy rozrzedzaniu bowiem maleje

ilość drobin, aż przy p=0 niema drobin wcale, więc niema też wytwarzających jonów, czyli gaz nieprzewodzi elektryczności, zachowuje się jak idealny izolator.

Zjawiska rozbrojenia w rozrzedzonych gazach zwane są z rurek Geislera. Jeżeli w rurkach tych rozrzedzamy gaz do 1 mm ciśnienia, wówczas zjawisko rozbrojenia w rurce ma następujący przebieg: Przy powierzchni anody jasne pasmo światła St, następnie w środku rurki tak zwane Glimmlicht, oddzielone od światła z anody wychodzącego ciemną przestrzenią, zwaną często Faradayscher dunkler Raum (Fd.R)

Po drugiej stronie od katody rozciąga się pomiędzy Glimmlicht a światłem katodowym negatives Licht, druga ciemna przestrzeń, dunkler Kathodenraüm (Dkr). Wytworzone przez różnicę potencyałów iony ujemne zderzają się w miejscu, gdzie jest Glimmlicht z obojętnemi drobinami i wytwarzają iony dodatnie i ujemne. Ujemne dążą do anody, Dodatnie do katody. Siła przy katodzie jest wielka, że iony dodatnie uderzając o katodę, wytwarzają nowe iony ujemne. Dunkler Kathodenraüm i Faradayscherraüm odpowiadają drogom swobodnym ionów (fig 100) Jeżeli badamy siłę

elektryczna wewnątrz rurki, to przebieg

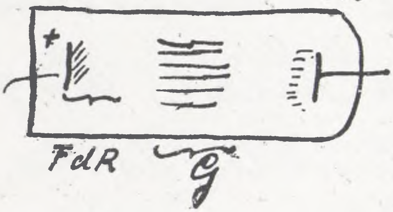
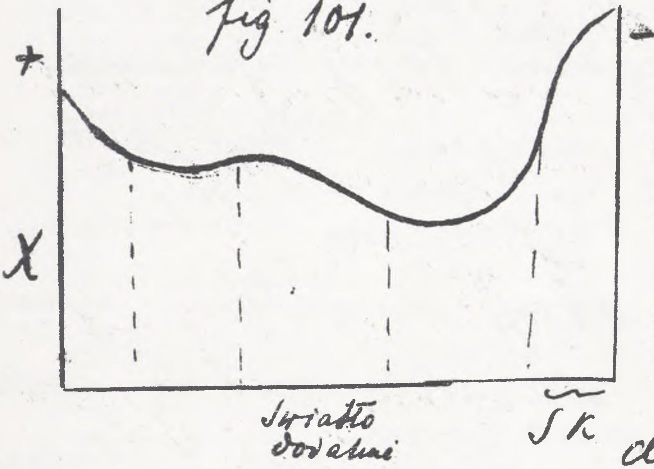


fig 100

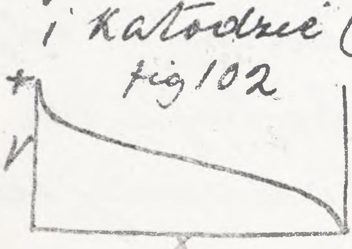
krzywej X = f(x) z odległością zmienia się jak wskazuje fig 101. Spadek katodowy jest dla danego gazu i elektrod prawie niezależny od ciśnienia gazu, podobnie przy anodzie. W świetle

fig 101.



dodatniem siła X zależy od rodzaju i rozmiarów rury. Podobnie jak siła X tak i potencyał V posiada spad przy anodzie i katodzie (fig 102) Jeżeli przedziurawimy katodę to cząstki wpadające

fig 102



na katodę wyjdą otworami, tworząc promienie kanałowe.
Promienie te są to dodatnie iony i mają również odpowiednią do ionizacyi prędkość, wywołują bowiem świecenie gazu, które jest różne od światła dodatniego zewnątrz rurki, wysłane- go przez iony ujemne. –

Napięcie katodowe zależy od ro- dzaju gazu i materyału katody, jak to wykazują cyfry poniżej umieszczo- ne.

Dla gazu	Gdy katoda jest zrobiona z Pt.	Mg	K.
H_2	300 Volt	186 V.	172 Volt
N_2	232 "	207 "	170 "
Helium	160 "	125	69 "

napięcie

Jeżeli zbliżamy anodę ku katodzie, wówczas zjawisko zmienia się, bo jony ujemne nie mają dostatecznej do jonizacyi gazu wolnej drogi.

To zjawisko, występujące w rurkach Geislera, można badać także przy normalnem ciśnieniu powietrza, oczywiście przy bardzo małej odległości elektrod. Shaw badał odległość iskry dla odstępów prądu długości fal świetlnych i na tej podstawie skonstruował metodę do mierzenia długości prądu pomiarów drobinowych.

<u>Przewodzenie elektryczności w metalach</u>

Początkowo uważano przewodzenie w metalach za zwykłą rzecz.

Tymczasem przewodzenie w elektroli-
tach rozumiemy lepiej, uważając je
za ruch konwekcyjny elektryczności.
W metalach nie ma ani śladu takiego
wewnętrznego konwekcyjnego ruchu.
W r. 1860 wygłosił W. Weber teoryę,
według której w metalach poruszają
się cząsteczki elektryczności - teorya ta
jednak wkrótce z powodu sprzeczności
z teoryą fal elektrycznych upadła.
W latach 1892-1900 ogłosili Thomson
Lorentz, Riecke i Drude trzy nieco
odmienne teorye przewodzenia kon-
wekcyjnego elektryczności w meta-
lach. Według Thomsona jedynie
iony ujemne (elektrony) poruszają
się między atomami metali z wielką

prędkością, przenosząc elektryczność. Riecke zakłada, że w przewodzeniu biorą udział dwa a według Drudego nawet większa ilość rodzajów elektronów. Jakościowo prowadzą te teorye do analogicznych wzorów, różniących się tylko współczynnikami. Najprawdopodobniejsza wydaje się teorya Thomsona, bo iony dodatnie mające wielką masę są w każdym razie w ciałach stałych bardzo powolne, nieruchome prawie.

Teorya Thomsona.

Pod względem wyrównania energii kinetycznej zachowują się iony ujemne jak drobiny; możemy więc przyjąć, że iony te są to drobiny

miejsce od otaczających je drobin metali, więc energia przeciętna kinetyczna ich jest taka, jaka wynika z teorji kinetycznej gazów:

$$\frac{m\bar{c}^2}{2} = \alpha T$$

$$\bar{c}^2 = 3RT$$

$$\frac{m}{2} = \frac{2\alpha T}{3RT} = \frac{1}{3} \cdot \frac{\alpha}{R}$$

$$\alpha = \frac{3Rm}{2} = \frac{3}{2} \frac{p}{\varrho T} m = \frac{3}{2} \frac{p}{\varrho T} \cdot \frac{\varrho}{n}$$

$$= \frac{3}{2} \frac{p}{nT}$$

$p = 10^6$, $n = 4\,10^{19}$ $T = 273$

$$\alpha = \frac{3}{2} \cdot 10^{-16}$$

Stała wyrażająca stosunek energji kinetycznej do temperatury wynosi więc $\frac{3}{2} 10^{-16}$

Obliczone stąd τ ma wartość 50 kaj/o.

Elektrony doznają zderzeń z obec,

jętnemi drobinami, zakreślają więc drogę swobodną:

$\lambda = c\tau$; $\tau = \frac{\lambda}{c}$ w stanie normal-

nym, jeżeli niema pola elektrycznego. W razie istnienia pola działa na elektrony o ładunku e siła:

$$Xe = m\frac{d^2x}{dt^2} = Const$$

Stąd prędkość końcowa jest połowa $\frac{dx}{dt}$: $v_x = \frac{1}{2}\frac{dx}{dt} = \frac{eX}{2m}\tau$

$$v_x = \frac{eX}{2mc}\lambda.$$

Ilość ładunku przeniesionego przez n elektronów w sekundzie wynosi na 1cm^2:

$$i = nev_x$$

$$i = ne\frac{Xe\lambda}{2mc} = \frac{ne^2}{2mc}X\lambda$$

Prąd ten stosuje się więc do prawa

Ohma, bo oznaczając: $\frac{ne^2 l}{2mc} = \frac{1}{\sigma}$ odwrotność oporu, mamy:

$$i = \frac{X}{\sigma}$$

Znając l e m c możemy $\frac{1}{\sigma}$ obliczyć. Elektrony poruszają się w metalach, przenoszą przeto energię kinetyczną a więc i ciepło z miejsca o wyższej na miejsce o niższej temperaturze. — Stosując tu wzór dla przewodnictwa cieplnego, mamy:

$$K = c_v \mu = c_v \frac{c l \rho}{3}$$

Elektrony przedstawiają drobiny jednoatomowe, więc:

$$c_v = \frac{3}{2} R$$

$$K = \frac{c l \rho R}{2}$$

Ztąd: $\frac{K}{\frac{1}{\sigma}} = \frac{c l R \rho}{2} \cdot \frac{2mc}{n e^2 l} = \frac{n m c R m c}{n e^2 l} =$

$$= \frac{m^2 \bar{c}^2 R}{\lambda e^2} = \frac{2 m R \alpha T}{e^2}$$

$$\frac{k}{\frac{1}{\sigma}} = \frac{2 m \alpha T R}{e^2}$$

Jest to prawo Wiedemann-Franza, według którego $k\sigma$ powinno być stałe niezależnie dla rodzaju metali; mianowicie $k\sigma = 0{\cdot}756 \cdot 10^{-10}$

Dla $T = 18°C$ wykazują doświadczenia dla $\frac{k}{\frac{1}{\sigma}}$ następujące wartości dla metali:

Al —	$0{\cdot}706 \cdot 10^{-10}$
Cu —	$0{\cdot}738$ "
Ag —	$0{\cdot}760$ "
Au —	$0{\cdot}807$ "
Bi —	$1{\cdot}068$ "
Fe —	$0{\cdot}890$ "

Z teoryi wynika, że:

$$\left(\frac{K}{\frac{1}{\sigma}}\right)_{T=100^\circ} : \left(\frac{K}{\frac{1}{\sigma}}\right)_{T_{18^\circ}} = 1{\cdot}28$$

Doświadczenie zaś dla ciał powyżej wyliczonych wskazuje, że ten stosunek wynosi: 1·32, 1·30, 1·28, 1·27......

Nieuzasadnione jest tu przyjęcie współczynnika $K = \frac{c_v\, a\, h\, \varrho\, c}{3}$ z teoryi gazów. Ten wzór wyprowadziliśmy bowiem pod założeniem, że cząsteczki gazu mają długie drogi i są małe w porównaniu do tych dróg, tu zaś mamy atomy prawie nieruchome a między nimi poruszają się elektrony.

Dla obliczenia drogi swobodnej elektronów h i ich ilości w $1 cm^3$ „n" powołuje się Thomson na zjawisko

1) powiększenia oporu „W” przewodnika w polu magnetycznem i 2) zjawisko Halla.

1) Jeżeli umieścimy bizmut, przez który przepływa prąd elektryczny wprowadzimy między bieguny silnego magnesu, to opór bizmutu wzrasta proporcyonalnie do kwadratu natężenia pola magnetycznego (H)

$$\frac{dW}{W} \sim H^2$$

To zjawisko badał Lenard i podał na tej podstawie sposób mierzenia siły H przy pomocy tak zwanych Bismutspiralen t.j. drucika skręconego spiralnie (fig 103)

Drucik ten wprowadzamy w miejsce badane pola

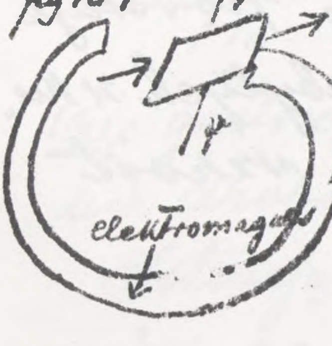


fig 103

magnetycznego i mierząc przy pomocy mostka Wheatstona (np) wzrost oporu możemy stąd obliczyć H.

2.) Efekt Halla polega na tem, że jeżeli płytę metalową przez którą przepływa prąd umieścimy w silnem polu magnetycznem, wówczas powstaje różnica potencyałów w kierunku prostopadłym do siły magnetycznej i do kierunku poprzedniego prądu (fig 104), czyli linie prą-

fig 104



du zostają odchylone i to tem silniej im cieńsza blaszka.

Thomson tłumaczy oba te zjawiska na podstawie teoryi elektronów. Jeżel-

prąd polega na ruchu elektronów (w kierunku przeciwnym do kierunku prądu, bo to są ujemne cząstki) więc w polu magnetycznem musi doznać wychylenia, czyli występuje nagromadzenie elektronów na jednem miejscu, co wytwarza różnicę potencyałów i dążność do powstania poprzecznego prądu. Prócz tego elektrony w polu magnetycznem zakrzywiają swe drogi - wskutek czego powstaje zmniejszanie dróg przebytych w kierunku prądu, a więc wzrost oporu.

Według Thomsona:

$$\frac{dW}{W} = \frac{1}{3} H^2 \left(\frac{eh}{2mc}\right)^2$$

Na podstawie tego wzoru obliczył Paterson l dla różnych metali:

dla	l
Pt	$6 \cdot 10^{-7}$ cm
Au	$1{,}6 \cdot 10^{-6}$ "
Cad	$4{,}1 \cdot 10^{-6}$ "
Hg	$1{,}8 \cdot 10^{-6}$ "

Ze wzoru zaś $\frac{1}{\sigma} = \frac{n e^2 l}{2mc}$ można obliczyć n

Pt	$1{,}4 \cdot 10^{22}$
Au	$2{,}2 \cdot 10^{22}$
Cad	$2{,}7 \cdot 10^{21}$
Hg	$4{,}3 \cdot 10^{20}$

więc gęstość elektronów jest większa niż drobin w powietrzu: $4 \cdot 10^{19} = n$

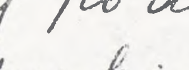
Istnieją tu również pewne sprzeczności co do kierunku efektu Halla.

Wynikałoby z teoryi Thomsona, że odchylenie prądu w blaszce stosuje się do reguły Flemminga i ma zawsze ten sam kierunek u wszystkich metali. Tymczasem wychylenie jest raz w jednym kierunku (dodatnie), raz w drugim (ujemne). Po drugie jeżeli się uwzględni pewien czynnik w rachunku, który Thomson opuścił, otrzymuje całkiem przeciwny rezultat we wzorze na zmianę oporu.

Ciepło właściwe metali składa się 1/ z części, przypadającej na atomy, i 2/ na elektrony. Przy przyjęciu liczby n takiej, jaka wynika

z teoryi Thomsona otrzymuje się c_v na elektrony przypadające u srebra większe niż całkowite ciepło srebra. Widocznie wyprowadzone liczby „n" są fałszywe.

Dlatego Thomson odstąpił od swej teoryi i wytworzył inną. – Według tej nowej teoryi w metalach są atomy w ciągłej dyssocyacyi. Są to jakieś systemy elektryczne składające się z elektryczny dipolów, t. z. zachowują się tak jakby miały po dwóch stronach równe ± ładunki (fig 105,). Pod wpływem



siły pola elektrycznego porządkują się te dipole. Każdy dipol wyrzuca od czasu do czasu do czasu ze siebie jeden elektron

(fakty takie zachodzą przy ciałach radioaktywnych) Elektron ten odrywa się od strony ujemnej, bo tam działa na niego siła odpychająca i zostaje absorbowany przez otaczające drobiny. W normalnym stanie to odrywanie się elektronów i ich absorbcja przez otoczenie równoważą się. Jeżeli wytworzy się pole elektryczne, wówczas wyrzucony elektron dąży ku biegunowi dodatniemu, czyli wytworzy prąd elektryczny. Na tej podstawie, sądzi Thomson, można wytłumaczyć zjawisko Halla i wzrost oporu, tudzież znak + lub −, który tam występuje.

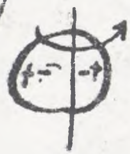
/.

Magnetyzm

Już Ampere tłumaczył własności magnetyczne przez elementarne prądy kołowe. Według teorji elektronów można sobie wyobrazić, że elektron cyrkulujący jest równoważny z prądem kołowym więc z elementarnym magnesem. Matematycznie wyprowadzone wzory Voigta i Thomsona wykazują, że przy takiej podstawie własności magnetycznych niebyłoby żadnego zewnętrznego efektu. Wywody te poprawił następnie Langevin. Według niego atomy składają się z jonów dodatnich i ujemnych, odbywających ruch wirowy. Rozróżnia przytem

dwa różne rodzaje układów: 1) układ atomowy, w którym moment obrotowy zewnętrzny elektryczny = 0, więc układ symetryczny i 2) ≠ 0, asymetryczny układ.

Jeżeli np. dodatnie dwa ładunki znajdują się na końcu drobiny, dwa zaś ujemne są bliżej środka fig 106., równocześnie przeważa ładunek



dodatni. Dodatnie bowiem ładunki zakreślają większe koła, niż ujemne, wskutek tego, na zewnątrz działają te wirujące ładunki, jak prąd dodatni płynący w kierunku prędkości wirowej. Jeżeli natomiast dodatnie i ujemne ładunki są skoncentrowane

z jednakowych odległościach od środka (fig 107), wówczas zakreślają oba rodzaje jednakowe koła, więc wpływy

fig 107



na zewnątrz znoszą się. Langevin dochodzi do wniosku, że normalnym układem jest ten, w którym moment = 0, i wtedy przy działaniu pola magnetycznego musiałby powstać stały efekt diamagnetyczny, zaś przy układzie pierwszego rodzaju powstałby efekt paramagnetyczny. Normalną właściwością ciał zgodnie z wnioskami Langevina okazuje się diamagnetyzm, podczas gdy ciała paramagnetyczne są tylko wyjątkami. Wnioski dalsze Langevina

dotyczyły zależności własności magne-
tycznych od temperatury. —

Paramagnetyzm zależy, zaś diama-
gnetyzm niezależy od temperatury, co
potwierdziły badania p. Curie.
Thulie przy pomocy zupełnie innej
metody potwierdził teoretyczne wnios-
ki Langevina.

Potencyał zetknięcia

(Kontaktpotential).

Równowaga gęstości i energii elek-
trycznej elektronów w łonie metali
jest określona przez temperaturę
metalu ($\frac{m\bar{c}^2}{2} = \alpha T$). Droga swobod-
na h i liczba „n" zależą prócz tem-
peratury jeszcze od rodzaju da-
nego metalu. Jeżeli więc dwa

różne metale zetkniemy ze sobą, to z powodu, że $n_1 \neq n_2$ istnieją różne napięcia elektronów; ciało, którego elektrony mają większe napięcie, posiada dążność wysyłania elektronów do ciała o mniejszej prężności elektronów. Istnieje więc różnica potencyałów, między dwoma różnymi metalami. Tłumaczenie to jest analogiczne jak Nernsta, tłumaczenie różnicy potencyałów w ogniwach galwanicznych. — Według Nernsta praca wykonana przez rozprężanie ionów z jednego metalu do drugiego równoważna jest z pracą elektryczną.

$$HT \lg^{10} \frac{p_1}{p_2} = 96540\ n \cdot E.$$

gdzie n = wartościowość —

stąd: $\mathcal{E} = \frac{HT\,{}^{10}\lg\frac{p_1}{p_2}}{96540\,w} = \frac{0{\cdot}0002\,{}^{10}\lg\frac{p_1}{p_2}}{w}$

Jeżeli potencyał ciśnienia osmotycznego tłumaczymy [podobnie jak Nernst dla ionów] jako napręzenie swobodnych elektronów, otrzymujemy wzór:

$$\mathcal{E} = \frac{2}{3}\frac{\alpha T}{e}\lg\frac{p_1}{p_2}, \text{ gdzie } e = 3.10^{-10}(es)$$

$$\alpha = \frac{m\bar{c}^2}{2T}$$

Teorye Riecke'go, Drudego, Lorentza różnią się tem między innemi, że współczynnik $\frac{2}{3}$ we wzorze na $\mathcal{E}$ jest zastąpiony przez inne współczynniki. -

<u>Termoelektryczność</u>

Podobnie jak w dwóch różnych metalach powstaje na dwóch różnych miejscach różnica potencyałów, jeżeli miejsca te mają różne temperatury, bo wtedy w tych miejscach n_1 i n_2

są różne. To jest w związku z tak zwa-
nym „Thomsoneffekt".

Thomson stwierdził mianowicie, że je-
żeli przez dwa różne punkty metalu przepusz-
czamy prąd, wówczas w tych dwóch różnych
punktach powstaje różnica temperatur.
Jeżeli dwa metale Cu - Bi zetkniemy
ze sobą i wytworzymy różne temperatury
T_1 i T_2, wówczas powstaje różnica
potencyałów, która powoduje prąd
termoelektryczny. Jest to więc prąd
pędzony przez prężności elektronów
swobodnych w różnych częściach me-
tali. Tę część teoryi opracowuje H.
A. Lorentz. Wątpliwe jest ciągle,
czy jeden, czy też więcej rodzajów
elektronów należy przyjąć. Jest to

pierwsza teorya, która stara się objąć wszystkie zjawiska w metalach. –

Drude tłumaczy pojęcia z teoryi światła, mianowicie teoryi absorbcyi i dyspersyi fal świetlnych na podstawie teoryi elektronów. –

Lorentz obliczył zdolność emisyjną dla metali dla energii świetlnej i porównał ten rezultat ze zdolnością absorbcyjną obliczoną przez Drudego.

Stosunek ten określa promieniowanie ciała bezwzględnie czarnego o falach długich (więc dla fal cieplnych).

Według tej teoryi emisya ciała czarnego:

$$e = \frac{16}{3} \pi \alpha T \frac{d\lambda}{\lambda^4}$$

według Plancka:

$$e = \frac{c}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\alpha \lambda T} - 1}$$

Dla fal bardzo długich jest wzór Plancka identyczny z wzorem Lorentza.

Według Riecke'go zgodność tych wzorów nie stanowi dowodu dobroci teoryi. Podstawą obliczeń jest teorya absorbcyi Drudego i emissyi Lorentza. Obaj posługują się temi samemi założeniami co do istoty wzajemnych elektronów. Według Kirchhoffa emissya i absorbcya są do siebie proporcyonalne. Biorąc więc stosunek obu tych wielkości pozbywamy się błędów w wyprowadzeniu ich poczynionych, tak, że wywody Lorentza i Drudego mogą być błędne a mimo to wynik jest dobry.–

[signature]

Emisya promieni katodowych u metali.

Jeżeli metale rozgrzewamy do białego żaru, wówczas wysyłają one ze swej powierzchni ujemne cząstki (promienie katodowe), wskutek czego gaz staje się przewodzący. Richardson, który badał to zjawisko tłumaczy je tak:

Wewnątrz metali cyrkulują elektrony z wielkiemi prędkościami, tak, że od czasu do czasu odrywają się od reszty ciała, powodując przez to dodatni jego ładunek. Między elektronem i resztą ciała występuje więc siła przyciągająca i w razie, gdy elektron posiada zbyt małą prędkość, powraca wskutek tej siły napowrót. Są jednak między elektronami i takie, które posiadają wielkie prędkości, bo pręd-

ich z metalu są rozłożone według prawa Maxwella. Na podstawie prawa Maxwella można obliczyć ilość (n) swo-bodnie wylatujących elektronów przy danej temperaturze. -

Zjawisko to występuje wyraźnie w próżni, bo przez gaz zostają pro-mienie katodowe silnie pochłania-ne. Obliczone według tej teorii n jest rzędu 10^{20}. —

Koniec